

Röntgenbeugungsexperimente an Mikro-Einkristallen

Wolfgang Rieck

Dissertation der Fakultät für Geowissenschaften der Ludwig – Maximilians – Universität München

10. Februar 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554823_0090

Röntgenbeugungsexperimente an Mikro-Einkristallen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Fakultät für Geowissenschaften

der Ludwig - Maximilians - Universität München

vorgelegt von

Wolfgang Rieck

aus Dinkelsbühl

München, den 10. Februar 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schulz
2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Frey

Datum der mündlichen Prüfung: 03. Juni 1988

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	v
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung	4
2.2. Die Intensität von Bragg – Reflexen	11
3. Kristallmontage	21
4. Methoden zur Suche und Messung schwacher Bragg – Reflexe	27
4.1. Geometrie – Überlegungen und Programm – Entwicklung	27
4.2. Die Optimierung der Geräte – Parameter	34
5. Experimente und Auswertung	46
5.1. Experimentelle Bedingungen	46
5.2. Messergebnisse und Auswertung	53
Der $70 - \mu\text{m}^3$ – CaF_2 – Kristall	55
Der $2.2 - \mu\text{m}^3$ – CaF_2 – Kristall	64
6. Ausblicke für zukünftige Experimente mit Mikrokristallen	73
Literaturverzeichnis	89

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung, hohe Intensität, kontinuierliches Spektrum und geringe Strahldivergenz, gezielt eingesetzt, um von kleinsten Einkristallen Bragg-Reflexe zu messen. Die Intensitäten dieser Reflexe wurden nach den üblichen Methoden der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Von solchen Mikrokristallen erwartet man Datensätze, die nahezu frei sind von systematischen Fehlern wie Extinktion und Absorption. Zunächst werden die Methoden zur Handhabung der Kristalle und zur Reflexsuche erarbeitet. Anhand zweier Beispiele wird gezeigt, wie Kristalle mit Kantenlängen von nur wenigen Mikrometern orientiert werden können. Von diesen Kristallen wurden im Synchrotron-Licht Bragg-Reflexe gesucht, deren Profile gemessen und Datensätze gesammelt. Die Untersuchung erstreckte sich insbesondere auf Extinktionseinflüsse.

1. Einleitung

Die Untersuchung kleinster Kristalle ist in der letzten Zeit immer mehr in den Vordergrund bedeutender Experimente getreten (z.B. (Eis),(Hed),(And)). Das besondere Interesse liegt dabei an den Eigenschaften kleiner kristalliner Festkörper und an deren wissenschaftlichen und technischen Anwendungen. Die Untersuchung kleinster Mikrokristalle mit Abmessungen um $1\text{ }\mu\text{m}$ eröffnet daher der Röntgenstrukturanalyse völlig neue Perspektiven:

Zum einen sind die Kristallabmessungen bisweilen durch experimentelle Bedingungen, wie z.B. einer Hochdruckzelle oder durch Heiz- oder Kühleinrichtungen, auf wenige Mikrometer begrenzt; zum anderen können Einkristalldatensätze von Strukturen gewonnen werden, die uns die Natur nur in Form von sehr kleinen Proben bietet. Das gleiche gilt oft für synthetisch hergestellte Verbindungen. Von solchen Materialien waren bisher meist nur die weniger aussagekräftigen Pulverdaten bekannt. Bei Pulverproben kann aber bei Korngrößen unter etwa $0.1\text{ }\mu\text{m}$ bereits eine Reflexverbreiterung aufgrund der Teilchengröße auftreten (Eis). Durch Untersuchungen an kleinen Einkristallen mit Abmessungen um $0.5 - 5\text{ }\mu\text{m}$ wird man nun aber frei von solchen Effekten. Darüberhinaus ermöglichen Beugungsexperimente an Einkristallen die Analyse von Reflexprofilen, z.B. Ω -Scans zur Ermittlung der Mosaikverteilung.

Weiterhin hofft man, beim Übergang zu kleineren Kristallen unverzwilligte Individuen aus größeren verwachsenen Proben isolieren zu können. Auf diese Weise wurde beispielsweise ein $8 \times 8 \times 8\text{ }\mu\text{m}^3$ großer unverzwilligter Einkristall des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf die Lageparameter der Sauerstofflücken hin untersucht (Riel). Darüber hinaus sollte es in naher Zukunft gelingen, interessante Strukturen, wie z.B. die von Ionenleitern wie LaF_3 oder

einzelne kristalline Partikel von Katalysatoren, zu untersuchen.

Insbesondere kann man von Kristallen mit Abmessungen im Mikrometer - Bereich Datensätze erhalten, die nahezu frei sind von systematischen Fehlern wie Absorption oder Extinktion. Mit Hilfe solcher fast fehlerfreier Daten kann man Kristalleigenschaften, wie z.B. freie Atomkoordinaten oder anharmonische Temperaturfaktoren, mit sehr großer Genauigkeit bestimmen.

Mit solchen Experimenten wäre auch ein weiterer Schritt hin zur Wirklichkeit getan: Die Natur besteht nicht aus idealen großen Einkristallen; sie besteht vielmehr aus häufig verwachsenen und verzwilligten Mikrokristallen.

Das geringe Streuvermögen der kleinen Kristalle erfordert hohe Primärstrahlintensitäten. Solche Untersuchungen wurden daher erst durch den Einsatz der sehr intensiven Röntgenstrahlung im Synchrotronlicht von Elektronenspeicherringen möglich.

Bei der Verwendung der Synchrotronstrahlung verfügt man aber nicht nur über eine wesentlich höhere Photonenflußdichte als bei herkömmlichen Röntgenquellen, sondern auch über ein sehr breites nutzbares Wellenlängenspektrum. Dadurch hat man die Möglichkeit, die für das Experiment optimale Wellenlänge zu wählen, z.B. um eine möglichst hohe Reflexintensität zu erzielen, oder um Extinktionseffekte auszuschalten.

Durch die scharfe Bündelung der Synchrotronstrahlung können außerdem sehr genaue Messungen der Reflexprofile durchgeführt werden.

Auf diese Weise wurde 1983 erstmals ein nur $6\text{ }\mu\text{m}$ großer CaF_2 -Kristall mit Synchrotronstrahlung untersucht ((Bac1),(Bac2)). Durch eine weitere Erhöhung der Strahlintensität mit Wiggler und Undulatoren sollte man künftig in der Lage sein, Kristalle zu untersuchen, deren lineare Abmessungen nur noch wenige hundert Gitterkonstanten enthalten. Man würde sich dann bereits in einer Größenordnung bewegen, um die Beiträge einzelner Atome zu studieren.

In der vorliegenden Arbeit sollen Wege aufgezeigt werden, die es ermöglichen, mit den vorhandenen Synchrotronstrahlungsquellen Kristalle mit Volumina von nur wenigen Kubikmikrometern zu orientieren und für Datenmessungen zu benutzen. Anhand von gemessenen Datensätzen wird der Einfluß der Wellenlänge und der Kristallgröße auf Extinktionseffekte diskutiert.

Die Messungen wurden z.T. am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB und an der Cornell High Energy Synchrotron Radiation Source CHESS in Ithaca (New York, USA) durchgeführt.



2. Grundlagen

2.1. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung

Werden geladene Teilchen (z.B. Elektronen oder Positronen) beschleunigt, so emittieren sie nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik elektromagnetische Strahlung. Bei langsamen – nichtrelativistischen – Teilchen, wie sie beispielsweise in Röntgenröhren (Bremsstrahlung) oder auch beim Hertz'schen Dipol auftreten, ist die Intensitätsverteilung der emittierten elektromagnetischen Strahlung bekanntlich unabhängig von der *Bewegungsrichtung* der Teilchen; die maximale Intensität wird in die senkrecht zur *Beschleunigungsrichtung* liegende Ebene abgestrahlt und fällt außerhalb dieser Ebene mit $\sin^2\Theta$ ab (wobei hier Θ der Winkel zwischen Strahlungs- und Beschleunigungsrichtung ist).

Für sehr energiereiche Teilchen, die sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, liegt jedoch eine andere Abstrahlcharakteristik vor. Im relativistischen Fall wird nämlich die gesamte Intensität in eine sehr schmale Keule in Vorwärtsrichtung, d.h. tangential zur *Bewegungsrichtung* der Teilchen, abgestrahlt. Diese Situation liegt zum Beispiel bei Teilchenbeschleunigern oder bei Speicherringen vor, wo Elektronen oder Positronen auf Energien von mehreren GeV beschleunigt und gespeichert werden. Die Teilchen werden dort durch die Kräfte starker Magnetfelder auf ihrer Kreisbahn gehalten. Dabei verlieren die Teilchen einen großen Teil ihrer kinetischen Energie, die sie in Form von elektromagnetischer Strahlung aussenden. Diese Strahlung wurde bereits 1898 von A. Lienard (Lie) vorausgesagt. Beobachtet wurde sie erstmals im Jahr 1947 an einem 70 – MeV – Synchrotron ((Eld1),(Eld2)). Man bezeichnete sie daher als Synchrotronstrahlung.

Während der emittierte Strahl in horizontaler Richtung die gesamte Ebene außerhalb des Speicherrings überstreicht, ist er in vertikaler Richtung nur in einem eng begrenzten Winkelbereich zu beobachten. Der Öffnungswinkel η dieser Keule ist nur abhängig von der kinetischen Energie E der Teilchen:

$$\eta = m_0 c^2 / E ; \quad (2.1)$$

(m_0 : Ruhemasse; c : Lichtgeschwindigkeit; für Elektronen und Positronen gilt $m_0 c^2 = 511$ keV; das Verhältnis $E/m_0 c^2$ wird i.a. als γ bezeichnet).

Bei Teilchenenergien von mehreren GeV, wie sie in Speicherringen üblich sind, erhält man daher Strahldivergenzen von nur wenigen mrad. Diese scharfe Bündelung des Strahls gibt uns die Möglichkeit, Reflexprofile sehr genau zu bestimmen.

Im folgenden sind weitere wichtige Eigenschaften der Synchrotronstrahlung zusammengefaßt. Auf deren theoretische Behandlung soll an dieser Stelle jedoch weitgehend verzichtet werden. Sie wird z.B. von Jackson (Jac) ausführlich beschrieben.

Der Polarisationsgrad A der Synchrotronstrahlung ist in der Bahnebene der Teilchen (also für den Azimutwinkel $\delta = 0$) besonders hoch. Der elektrische Feldvektor schwingt hier parallel zur Beschleunigungsrichtung.

$$A = K_{2/3}^2(\omega/\omega_c) / K \quad (2.2)$$

mit

$$K = K_{2/3}^2(\xi) + (\delta^2 \gamma^2 / (1 + \delta^2 \gamma^2)) K_{1/3}^2(\xi)$$

und

$$\xi = \omega \varrho / 3c (\delta^2 + 1/\gamma^2)^{3/2} ,$$

wobei hier $K_{1/3}(x)$ und $K_{2/3}(x)$ die sogenannten modifizierten Bessel - Funktionen ausdrücken (Sie). ϱ ist der Krümmungsradius der Teilchenbahn.

Außerhalb der Teilchenbahnebene ($\delta \neq 0$) fällt die Intensität des linear polarisierten Anteils rasch ab. Dort überwiegt dann in einem kleinen Winkelbereich die zirkular polarisierte Komponente.

Wählt man die Streuebene senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls, so lautet der Polarisationsfaktor P (s.a. Kap. 2.2.)

$$P = ((1+A) + (1-A) \cos^2(2\Theta)) / 2 . \quad (2.3)$$

(Θ : Bragg-Winkel)

Man erhält also einen Gewinn in der Reflexintensität, der bei Bragg - Winkeln um 45° bis zur Verdoppelung der Intensität gegenüber der unpolarisierten Strahlung beitragen kann.

Andererseits wirken sich schon geringe Strahlschwankungen sehr stark auf den Polarisationsgrad des Synchrotronlichts am Kristallort und damit auf die Reflexintensität aus. Um eine sinnvolle Auswertung der Reflexdaten zu gewährleisten, muß daher der Polarisationsgrad ebenso wie die Primärstrahlintensität ständig mitgemessen und protokolliert werden. Allein schon diese Tatsache macht die Verwendung der üblichen Standard - Software für die Einkristall - Diffraktometrie unmöglich: Außer der Erfassung der Reflexintensitäten muß das gleichzeitige Einlesen verschiedener anderer Parameter, wie z.B. Monitorzählraten sowie deren Aufbereitung und Verarbeitung, ermöglicht werden.

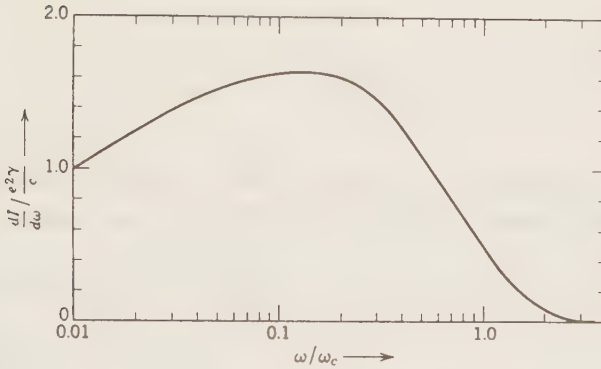


Abb. 2.1:

Der qualitative Verlauf der spektralen Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung (entnommen aus (Jac)).

Das Spektrum der Synchrotronstrahlung reicht vom fernen Infrarot - Bereich über das sichtbare und ultraviolette Licht bis in den Bereich der harten Röntgenstrahlung. Die spektrale Intensitätsverteilung, d.h. die elektromagnetische Leistung, die in ein Raumwinkelement $d\Omega$ pro Frequenzintervall df abgestrahlt wird, wird beschrieben durch

$$d^2I/d\Omega df = (2e^2/(3\pi c)) \cdot (f_Q/c)^2 \cdot (\delta^2 + 1/\gamma^2)^{2 \cdot \kappa} , \quad (2.4)$$

wobei hier δ für den Azimutwinkel steht, und κ wie bei Gleichung (2.2) definiert ist).

Der in die Bahnebene emittierte Anteil der Leistung besitzt sein Maximum im Bereich der kritischen Frequenz f_c

$$f_c = 3/2 \pi \ c/Q \ (E/m_0 c^2)^3 . \quad (2.5)$$

Entsprechend läßt sich eine kritische Energie E_c und eine kritische Wellenlänge λ_c zuordnen:

$$E_C = h f_C , \quad (2.5a)$$

$$\lambda_C = c/f_C = 2\pi/3 Q (m_0 c^2/E)^3 . \quad (2.5b)$$

Zu höheren Frequenzen hin fällt die Intensität sehr rasch mit $\exp(-2/f_C)$ ab, während sie bei kleineren Frequenzen eine $f^{2/3}$ -Abhängigkeit zeigt.

Bei der verwendeten Lichtquelle (Fächer D3 des Speicherrings DORIS II) beträgt die kritische Energie - je nach der Energie der eingeschlossenen Teilchen - etwa 15 - 50 keV, entsprechend einer Wellenlänge von 0.25 - 0.8 Å. Mit Hilfe eines Ge - (1 1 1) - Doppelkristall - Monochromators kann die Wellenlänge in dem für die Röntgenstrukturanalyse sehr interessanten Bereich von 0.25 - 2.0 Å gewählt werden. Dabei fällt aber die Intensität besonders im oberen Wellenlängenbereich bereits stark ab. Das liegt nicht nur an der spektralen Intensitätsverteilung, sondern auch daran, daß besonders die langwelligen Anteile der Synchrotronstrahlung von der im Strahlengang befindlichen Materie (Be - und Al - Fenster, Strahlmonitore usw.) stark absorbiert werden.

Bei der Anwendung der Synchrotronstrahlung interessiert oft die Zahl der verfügbaren Photonen mehr als die elektromagnetische Leistung des Strahls. Man charakterisiert daher die Strahlung unter anderem durch den spektralen Photonenfluß Φ . Er ist definiert als die Zahl n der Photonen eines bestimmten Wellenlängen - Bandes $d\lambda/\lambda$, die pro Zeiteinheit dt in ein horizontales Winkелеlement $d\psi$ emittiert werden:

$$\Phi = d^3n / (dt d\psi (d\lambda/\lambda)) . \quad (2.6)$$

Betrachtet man dagegen die in ein Raumwinkелеlement $d\Omega$ abgestrahlten Photonen, so erhält man eine weitere wichtige Kenngröße, die Beleuchtungsstärke Φ_Ω :

$$\Phi_{\Omega} = d^3n / (dt \, d\Omega \, (d\lambda/\lambda)) \, . \quad (2.7)$$

Insbesondere bei Experimenten mit fokussierenden Elementen ist die Brillanz B von besonderer Bedeutung. Sie beschreibt die auf ein Flächenelement dF der Lichtquelle bezogene Beleuchtungsstärke:

$$B = d^4n / (dt \, d\Omega \, dF \, (d\lambda/\lambda)) \, . \quad (2.8)$$

Um eine möglichst hohe Brillanz zu erzielen, muß der Speicherring so konstruiert werden, daß die Emittanz des Elektronen - bzw. Positronenstrahls sehr klein ist.

Über weite Bereiche des Spektrums liegen typische Werte für die Brillanz bekannter Synchrotronstrahlungsquellen um mehrere Größenordnungen über der der weißen Strahlung von konventionellen Röntgenröhren.

Durch den Einbau spezieller Ablenkeinrichtungen, sogenannter Multipol - Wiggler und Undulatoren, läßt sich die Photonenausbeute noch weiter vervielfachen.

In Multipolwigglern wird der Teilchenstrahl durch mehrere aufeinanderfolgende, abwechselnd gepolte Dipolmagnete so abgelenkt, daß er sich auf einer um die ursprüngliche (gerade) Bahn schwingenden Kurve bewegt. Die beim Durchgang durch die einzelnen Magnete auftretende Synchrotronstrahlung wird dabei jedesmal in den gleichen Raumwinkel ausgestrahlt. Der Intensitätsanteil eines jeden einzelnen Magneten entspricht dabei dem eines Bahnmagneten gleicher Feldstärke. Durch die Überlagerung der Anteile von allen Wiggler - Magneten erhält man die um die Zahl der Magnete vervielfachte Intensität. Den spektralen Fluß der Wiggler - Strahlung im Vergleich mit der Strahlung eines Bahnmagneten und einer Röntgenröhre zeigt Abb. 2.2.

Durch entsprechende Wahl der Feldstärke und der Anordnung der einzelnen Dipolmagnete kann man erreichen, daß der Winkel, um den der Teilchenstrahl jeweils abgelenkt wird, vergleichbar oder kleiner wird als der Öffnungswinkel η der Synchrotronstrahlung. Es kommt dann zu Interferenz-Erscheinungen zwischen den Strahlen aus den einzelnen Magneten. Dadurch werden die Intensitäten bestimmter Wellenlängen verstärkt, während große Bereiche des Spektrums abgeschwächt werden. Ein Undulator liefert daher nur ein diskretes Wellenlängenspektrum.

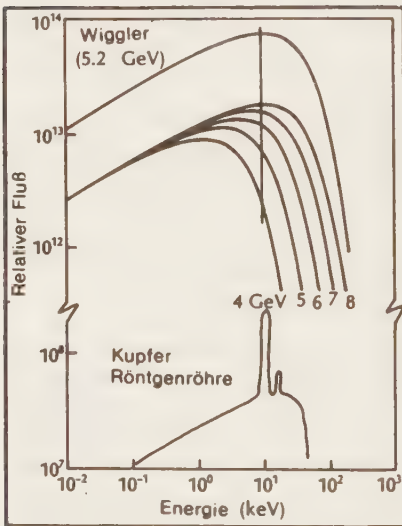


Abb. 2.2:
Der spektrale Fluß verschiedener Röntgenquellen. Oben: 6-Pol-Wiggler. Mitte: Bahnmagneten bei verschiedenen Elektronenenergien. Unten: Röntgenröhre mit Kupfer-Anode (Entnommen aus (Eng)).

2.2. Die Intensitäten von Bragg-Reflexen

Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein geladenes Teilchen, so wird dieses zu Schwingungen um seine Ruhelage ausgelenkt. Dabei wirkt es seinerseits wieder als Ausgangspunkt für elektromagnetische Dipolstrahlung. Die Intensität der auf diese Weise von einem freien Elektron gestreuten Röntgenstrahlung beträgt:

$$I_e = I_0 \cdot r_e^2 \cdot \sin^2 \chi \cdot 1/r^2, \quad (2.9)$$

wobei χ der Winkel zwischen den Richtungen des gestreuten Strahls und der des elektrischen Feldvektors des einfallenden Primärstrahls der Intensität I_0 ist. $r_e = e^2/(\epsilon_0 \cdot mc^2) = 2.818 \text{ fm}$ ist der klassische Elektronenradius und r der Abstand des Beobachters zum Streuzentrum. In den Richtungen senkrecht zum elektrischen Feldvektor ist $\chi = 90^\circ$ und $\sin^2 \chi = 1$. Die Intensität der gestreuten Strahlung ist dort

$$I_e = I_0 \cdot r_e^2 / r^2. \quad (2.9a)$$

Auf diesem Streuprozess beruhen die Beugungsvorgänge von Röntgenstrahlen an Kristallgittern nach der geometrischen oder der kinematischen Beugungstheorie. Die Grundlagen dieser Theorie sind in den Lehrbüchern der Kristallographie und der Festkörperphysik wie z.B. (Kle), (Kit) oder (Wöll) ausführlich beschrieben. In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Eigenschaften und Gleichungen zusammengefaßt werden.

Gleichung (2.9a) gilt streng genommen nur für linear polarisierte elektromagnetische Strahlung, die auf ein freies Elektron trifft. Für nicht oder nur teilweise polarisierte Strahlung muß auf der rechten Seite der Polarisationsfaktor P ergänzt werden:

$$P = ((1+A) + (1-A) \cdot \cos^2(2\Theta)) / 2 . \quad (2.10)$$

Dabei ist 2Θ der Winkel zwischen gestreutem und einfallendem Strahl und $A = (I_s - I_p) / (I_s + I_p)$ der Polarisationsgrad mit den Intensitäten I_s und I_p der senkrecht bzw. parallel zur Streuebene polarisierten Anteile. Für vollständig polarisierte Strahlung ist $A = 1$ und damit $P = 1$. Für völlig unpolarisierte Strahlung (d.h. $I_s = I_p$), wie sie z.B. bei der charakteristischen Strahlung von Röntgenröhren auftritt, ist $A = 0$ und damit $P = (1 + \cos^2 2\Theta) / 2$.

Für die in der Atomhülle gebundenen Elektronen muß außerdem der sogenannte Atomformfaktor f berücksichtigt werden, der die Ladungsverteilung ϱ der Elektronen im Atom beschreibt:

$$f = \int 4\pi r^2 \varrho(r) \cdot \sin(\mu r) / (\mu r) \, dr \quad (2.11)$$

mit

$$\mu = 4\pi / \lambda \cdot \sin\Theta . \quad (2.12)$$

Die Gleichung (2.9a) geht damit schließlich über in

$$I_e = I_0 \cdot r_e^2 \cdot P \cdot f^2 \cdot 1/r^2 . \quad (2.13)$$

Bei einer regelmäßigen Anordnung der einzelnen Streuzentren, wie man sie im Kristallgitter von Festkörpern vorfindet, interferieren deren Streubeiträge nach den Gesetzen der Wellenoptik. Die in eine bestimmte Raumrichtung (χ, φ) abgestrahlte Intensität ist dann

$$I = (r_e/r)^2 \cdot P \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot J \cdot I_0 . \quad (2.14)$$

Darin ist F_{hkl} der sogenannte Strukturfaktor, der durch die Anordnung der Streuzentren in der Elementarzelle bestimmt wird:

$$F_{hkl} = \sum_v f_v \cdot \exp(2\pi i(hx_v + ky_v + lz_v)) . \quad (2.15)$$

J ist die sogenannte Interferenzfunktion für einen Kristall mit N_i Einheitszellen in jeder Achsenrichtung x_i :

$$J = \frac{\sin^2(\pi N_1 x_1 S) \cdot \sin^2(\pi N_2 x_2 S) \cdot \sin^2(\pi N_3 x_3 S)}{\sin^2(\pi x_1 S) \cdot \sin^2(\pi x_2 S) \cdot \sin^2(\pi x_3 S)} . \quad (2.16)$$

Die Interferenzfunktion J besitzt ihre Hauptmaxima mit dem Wert $(N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2)$ an den reziproken Gitterpunkten $S = (hx_1^* + kx_2^* + lx_3^*)$. Zwischen zwei in der Richtung einer reziproken Achse x_i^* benachbarten Hauptmaxima liegen jeweils N_i Nebenmaxima ($i = 1, 2, 3$). Die Breite eines Hauptmaximums entspricht etwa dem Abstand zweier Minima. Bei "normal" großen Kristallen spielen die Nebenmaxima und damit zusammenhängend die Breite der Hauptmaxima kaum eine Rolle. Bei besonders kleinen Kristallen mit Ausdehnungen von nur wenigen hundert Gitterkonstanten in einer Raumrichtung können sich die dadurch bedingten Effekte, wie z.B. Reflexverbreiterungen, bereits deutlich bemerkbar

machen.

Mißt man die integrale Intensität I_i eines Bragg - Reflexes, so erhält man

$$I_i = I_0 \cdot r_e^2 \cdot P \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot (V_c/V_e) \cdot T \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta . \quad (2.17)$$

Dabei sind V_c und V_e die Volumina des Kristalls bzw. der Elementarzelle; der Faktor $1/\sin 2\Theta$ heißt Lorentzfaktor; λ ist die Wellenlänge und T der Debye - Waller - Faktor:

$$T = \exp (-B (\sin\Theta / \lambda)^2) \quad (2.18)$$

mit den Temperaturkoeffizienten B , die mit der isotropen mittleren thermischen Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen korreliert sind:

$$B = 8\pi^2 \cdot \langle u^2 \rangle . \quad (2.19)$$

Betrachtet man nun die Intensität eines Bragg - Reflexes in Abhängigkeit von den Abmessungen des streuenden Kristalls, so stellt man fest, daß bei größeren Kristallen das gesamte Volumen nicht gleichmäßig zur Reflektion beiträgt. Teile des Volumens werden abgeschattet.

D.h. der Strahl erleidet auf seinem Weg durch den Kristall Verluste durch Absorption und auch durch Extinktion, also durch Abspaltung reflektierter Strahlen vom Primärstrahl oder durch Mehrfachreflektionen (s. Abb. 2.3). Solche Effekte werden nicht mehr durch die geometrische oder kinematische Beugungstheorie beschrieben. Vielmehr muß hier nach der dynamischen Theorie gearbeitet werden, die die Wellenfelder im Kristall als Lösung der Maxwell'schen Gleichungen betrachtet. Die Theorie berücksichtigt auch Wechselwirkungen zwischen dem einfallenden Primärstrahl und den reflektierten Strahlen.

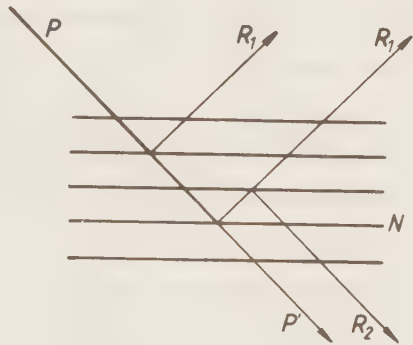


Abb. 2.3:
Extinktion: Schwächung des
Primärstrahls P durch
Abspaltung reflektierter
Strahlen R_1 . Mehrfach-
reflektionen R_2 (N : Netz-
ebenen).

Die Schwächung eines Reflexes durch Extinktion wird beschrieben durch den Extinktionsfaktor E, der bei der Berechnung der Reflex-Intensitäten nach Gleichung (2.17) als Faktor auf der rechten Seite ergänzt werden muß. Die Gleichung lautet dann:

$$I_i = I_0 \cdot r_e^2 \cdot P \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot (V_c/V_e) \cdot T \cdot E \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta \quad (2.17a)$$

Bei einem idealen (störungsfreien) Kristall spricht man von primärer Extinktion, beim Modell eines Mosaik-Kristalls dagegen von sekundärer Extinktion. Bei realen Kristallen, die Zustände zwischen den beiden Idealmodellen eines störungsfreien und eines Mosaik-Kristalls einnehmen, tritt i.a. sowohl primäre als auch sekundäre Extinktion auf. Der Extinktionsfaktor für primäre Extinktion E_p ist abhängig vom mittleren Radius r der einzelnen störungsfreien Domänen, der für sekundäre Extinktion E_s von deren mittleren Winkelverteilung w (Mosaizität), also der Halbwertsbreite der sogenannten Rocking-Curve. Häufig wird auch der Verteilungsfaktor $g = (2\ln 2/\pi)^{1/2} \cdot 1/w$ (bei Gauß'scher Verteilung) bzw. $g = 1/\pi w$ (Lorentz-Verteilung) verwendet. Es gilt:

$$E = E_p \cdot E_s \quad (2.20)$$

Die genaue Bedeutung der Extinktionsfaktoren E_p und E_s und deren Herleitung soll an dieser Stelle nicht ausgeführt werden. Sie werden anhand verschiedener Modelle z.B. in den Theorien von Zachariasen (Zac) oder von Becker und Coppens ((Bec1),(Bec2),(Bec3)) erläutert.

Bei sehr kleinen Kristallen sind Extinktionseffekte jedoch vernachlässigbar ((Höc), (Kle)). Die Reflexintensitäten genügen der kinematischen Theorie. Man erhält dann Reflexdaten, die nicht mehr extinktionsgeschädigt sind und die daher auch eine kinematische Strukturverfeinerung erlauben. Dies gilt für Kristall-

abmessungen d , die deutlich kleiner sind als die Extinktionslänge L_e ($d < L_e/3$), wobei die Extinktionslänge gegeben ist durch (z.B. (Sch))

$$L_e = v_e / (r_e \cdot \lambda \cdot |F_{hkl}|) . \quad (2.21)$$

In diesem Grenzfall ist das gesamte Kristallvolumen so am Streuprozeß beteiligt, daß jedes Volumenelement die gleiche Primärstrahlintensität sieht und daher gleiche Intensitätsanteile zum Reflex beiträgt. Die Reflexintensität ist daher proportional zum Kristallvolumen.

Eine Abschätzung für die Intensität der stärksten auftretenden Reflexe ermöglicht dabei die Streukraft oder das Streuvermögen S eines Kristalls:

$$S = (F_o/v_e)^2 \cdot \lambda^3 \cdot v_c . \quad (2.22)$$

Sie ist proportional zum Kristallvolumen und zur dritten Potenz der verwendeten Wellenlänge. Der Ausdruck $(F_o/v_e)^2$ ist unabhängig von der Wahl der Einheitszelle. S entspricht (bis auf konstante Faktoren) der Intensität eines Reflexes, bei dem die von den einzelnen Atomen gestreuten Wellen alle gleichphasig interferieren. Gelegentlich wird als Streukraft auch die Größe S' bezeichnet:

$$S' = (\sum (f_i^2)) / v_e^2 . \quad (2.23)$$

Diese zweite Größe stellt aber weniger ein Maß für die Intensität der stärksten Reflexe dar als vielmehr für einen Mittelwert aller Reflexintensitäten. Das Verhältnis der Intensität eines einzelnen Reflexes zum Mittelwert aller Reflexe beschreibt dessen E - Wert:

$$E = |F_{hkl}|^2 / (\sum F_O)^2 . \quad (2.24)$$

Er beträgt etwa 11 für den (2 2 0)-Reflex des CaF_2 . Bei komplizierten Strukturen mit vielen Reflexen, wie sie z.B. in der Proteinkristallographie auftreten, erreicht E typischerweise Werte bis etwa 3 (Lug). Bei solchen Kristallen kommt es darauf an, viele Reflexdaten in möglichst kurzen Zeiten zu messen. Bei der Messung und Auswertung solcher Datensätze spielt besonders deren mittlere Intensität eine Rolle. Daher dient zu deren Abschätzung die Streugröße S' . Zu beachten ist insbesondere, daß diese Größe nicht unabhängig ist von der Wahl der Einheitszelle. Das läßt sich damit erklären, daß die bei einer größeren Einheitszelle systematisch ausgelöschten Reflexe bei der Mittelwertbildung mit berücksichtigt werden.

Bei der Arbeit mit kleinen Kristallen, insbesondere bei deren Orientierung, liefert die Abschätzung einer Streukraft mittels der Größe S' keine befriedigenden Ergebnisse. Zum einen, weil das Streuvermögen eines Kristalls tatsächlich unabhängig vorausgesetzt werden muß von der (willkürlichen) Wahl einer Einheitszelle. Zum anderen, weil man bei derartigen Problemen nicht an den *mittleren* Reflexintensitäten interessiert ist, sondern weil man bei der Kristallorientierung zunächst einmal gezielt nach den *stärksten* Reflexen sucht und auch die Such-Parameter nach den erwarteten Intensitäten dieser stärksten Reflexe auswählt. Für deren Abschätzung eignet sich aber besonders das Streuvermögen S nach Gleichung (2.22).

Die Beschreibung des Streuvermögens ist nach dieser Gleichung nur zulässig, wenn das gesamte Kristallvolumen zum Reflex beiträgt. Diese Situation ist dann gegeben, wenn Absorption und Extinktion im Kristall vernachlässigt werden können, d.h. wenn die Kristallabmessungen deutlich kleiner sind als die

Extinktionslänge bzw. kleiner als der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten. Um dies zu erreichen, kann man sowohl kleine Kristalle verwenden als auch bei sehr kurzen Wellenlängen arbeiten, weil dort Absorption und Extinktion sehr klein werden. Für die letztere Möglichkeit werden u.a. auch γ -Strahlen zu Beugungsexperimenten verwendet (z.B. (Sch) oder (Adl)). Der Nachteil bei dieser Methode ist aber nicht nur die geringe Streukraft bei solch kleinen Wellenlängen, sondern auch die schwachen Intensitäten der verfügbaren γ -Quellen, die typisch nur ca. 10^{12} bis 10^{13} Photonen pro Sekunde in den gesamten Raumwinkel abstrahlen. Diese Probleme lassen sich umgehen, wenn man mit Synchrotronstrahlung arbeitet. Dabei kann man einen kleinen Kristall mit relativ großen Wellenlängen (im Bereich um $1.5 - 2.0 \text{ \AA}$) unter Ausnutzung der λ^3 -abhängigen Streukraft vororientieren und anschließend zu kleineren Wellenlängen (z.B. $\lambda \approx 0.2 \text{ \AA}$) übergehen und dort bei einer verhältnismäßig hohen verfügbaren Primärstrahlintensität die eigentlichen Experimente durchführen.

Typische Absorptionskoeffizienten μ und Extinktionslängen L_e sind für das in dieser Arbeit verwendete Kalziumfluorid in Tabelle 2.1 aufgezählt. Die Werte machen deutlich, daß im Bereich unter $\lambda \approx 0.71 \text{ \AA}$ bei Kristallabmessungen von wenigen μm von absorptions- und extinktionsfreien Daten ausgegangen werden darf. Auch die Absorption im Kristallhalter, einer Glaskapillare von $10 \mu\text{m}$ Wandstärke, kann dabei i.a. vernachlässigt werden, wie der entsprechende Wert für den Absorptionskoeffizienten in Glas ($\mu = 9.9 \text{ cm}^{-1}$) zeigt.

Anodenmaterial	Cu	Mo	--
Wellenlänge (λ)	1.54	0.71	0.26
Extinktionslänge für CaF_2 (μm)	3.2	7.1	19.0
Absorptionskoeffizient in CaF_2 (cm^{-1})	290	32.8	1.6
Absorptionskoeffizient in Glas (cm^{-1})	29.7	9.9	0.5

Tabelle 2.1:

Extinktionslängen L_e für CaF_2 und Absorptionskoeffizienten μ in CaF_2 und in Glas bei verschiedenen Wellenlängen λ .

3. Kristallmontage

Bevor man Kristalle für Diffraktionsexperimente einsetzen kann, müssen sie so präpariert werden, daß sie auf einen Goniometerkopf aufgesetzt und anschließend im Strahlengang des Diffraktometers justiert werden können. Die Präparation der Proben umfaßt hauptsächlich die im folgenden beschriebenen Schritte.

Die Arbeitsausrüstung für die Auswahl und Montage der Kristalle besteht im wesentlichen aus einem Mikroskop und einem Mikromanipulator mit entsprechendem Werkzeug. Das Übersetzungsverhältnis des Manipulators und das Auflösungsvermögen und die Vergrößerung des Mikroskops ermöglichen die Arbeit an Kristallen mit kleinsten Abmessungen um ca. $0.5 \mu\text{m}$.

Stark vergrößernde Objektive erlauben allerdings nur sehr geringe Arbeitsabstände in der Größenordnung von einem Millimeter. Für das Heranführen der Kristallhalter mit dem Manipulatorarm sind aber mehrere Zentimeter an Freiraum über dem Kristall notwendig. Daher wird für die Kristallmontage ein sogenanntes umgekehrtes Mikroskop verwendet. Dort ist der Strahlengang so geführt, daß das Objekt wahlweise von unten oder von oben beleuchtet und von unten durch den Objektträger hindurch vom Objektiv betrachtet wird. Der Strahl wird dann durch Spiegel und Prismen so umgelenkt, daß man – wie gewohnt – das vergrößerte Bild von oben durch das Okular betrachten kann.

Bei dieser Anordnung befindet sich über dem Objektisch nur noch die Beleuchtungseinrichtung mit Kondensor und diversen Blenden und Filtern. Diese Elemente sind so weit vom Objekt entfernt, daß ausreichend Freiraum für die Arbeit mit dem Mikromanipulator vorhanden ist.

Das Mikroskop wurde außerdem so umgebaut, daß der Objektisch feststehend bleibt. Die Fokussierung erfolgt durch Heben und Senken des Objektiv - Revolvers. Damit kann wahlweise auf den sich auf dem Objektträger befindenden Kristall oder auf die als Kristallhalter vorgesehene und weiter unten beschriebene Glaskapillare scharf gestellt werden, ohne deren Positionen verändern zu müssen.

Vor der Montage werden einige Kristalle auf dem Objektträger des Mikroskops zerkleinert. Im allgemeinen genügt es, einen "größeren" Kristall mit einem harten Gegenstand zu zertrümmern. Sollten dabei keine geeigneten Bruchstücke entstehen, so kann man auch mit einer Klinge kleine Teilchen eines größeren Kristalls abschaben. Aus der Menge der Bruchstücke wählt man einige für das vorgesehene Experiment verwendbare Kristalle aus. Als erstes Auswahlkriterium gilt dabei i.a. die Kristallgröße. Auch die Form des Kristalls und sauber ausgebildete Kristallflächen, sofern sie noch erkennbar sind, werden berücksichtigt. Anhand einer Okular - Strichplatte kann die Größe von Objekten mit Abmessungen über etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ recht genau bestimmt werden. Mit ähnlicher Genauigkeit bestimmt man die Dicke eines schwach absorbierenden Objekts durch Heben und Senken des Objektivrevolvers, d.h. durch Fokussieren auf Ober - und Unterseite des Objekts. Bei kleineren Objekten wirkt sich aber bereits das Auflösungsvermögen des Mikroskops negativ auf die Meßgenauigkeit aus: Durch Beugungseffekte erhält das Objekt breitere Ränder, es erscheint größer. Dadurch läßt sich auch die genaue Form nicht mehr erkennen. Kristallflächen und - kanten erscheinen verschwommen. Objekte unter ca. $0.5\text{ }\mu\text{m}$ sind dann nur noch als unscharfe Flecke erkennbar. Da sich der Fehler bei kleineren Objekten immer stärker auswirkt, kann zur exakten Längen - oder Volumenbestimmung auf nachträgliche Aufnahmen unter dem Raster - Elektronenmikroskop (REM) nicht verzichtet werden. Wegen der elektrisch isolierenden Eigenschaften der Glaskapillare und eventuell auch der Probe muß das Objekt leitend beschichtet werden, bevor es zu REM - Aufnahmen herangezogen wird. Um die Ergebnisse der

Röntgenuntersuchungen nicht durch diese leitende Schicht zu verfälschen, können solche Aufnahmen daher erst durchgeführt werden, nachdem sämtliche Röntgenuntersuchungen am jeweiligen Kristall abgeschlossen sind.

Als Kristallhalter, der auf dem Goniometerkopf aufgesetzt werden kann, dient ein Metallröhrchen, in das eine Glaskapillare eingeklebt ist. Solche Kapillaren bieten im Vergleich zu (massiven) Glasfäden den Vorteil, daß sich bei gleichem Durchmesser (und damit nahezu gleicher Stabilität) weniger Glas im Strahlengang befindet, wodurch die Absorptionsverluste ebenso wie der störende Strahlungsuntergrund deutlich niedriger gehalten werden können.



Abb. 3.1:
Raster-Elektronenmikroskop-
Aufnahme einer Glaskapillare
mit einer feinen Spitze, an
die ein Mikrokristall ange-
klebt werden kann (Der untere
Meßbalken entspricht
100 μm).

Die Kapillaren sind auf eine Länge von ca. 15 mm zugeschnitten. Ihr Durchmesser beträgt 80–90 μm bei einer Wandstärke von 10 μm . Bei Verwendung von Cu-K α -Strahlung mit $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ wird übrigens die Strahlintensität beim zweimaligen senkrechten Durchgang durch eine solche Kapillarwand um 6 % geschwächt. Absorptionsverluste dieser Größe können bei der Kristallorientierung akzeptiert werden. Bei der Datensammlung lassen sich solche Verluste vermeiden, wenn man zu kürzeren Wellenlängen übergeht, was im Hinblick auf extinktionsfreie Messungen ohnehin von Vorteil ist. So werden beispielsweise bei Mo-K α -Strahlung mit $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ nur noch 2 % absorbiert. Die dadurch verursachten systematischen Fehler liegen etwa im Bereich der statistischen Meßfehler mittelstarker Reflexe. Bei Bedarf können sie auch aus der

Kenntnis der Orientierungsmatrix korrigiert werden.

Die Verwendung von Kapillaren mit wesentlich geringeren Wandstärken zur Verringerung der Absorption ist nicht zu empfehlen, da deren Stabilität sonst nicht mehr ausreichen würde, um zuverlässige Messungen durchzuführen. Leichte Luftbewegungen oder geringe Erschütterungen, z.B. durch die Schrittmotoren des Goniometers verursacht, würden zu starken Schwingungen führen. Scharfe Reflexe könnten dann nicht mehr positioniert werden.

Außerdem gelingt es mit ein wenig Fingerspitzengefühl fast immer, die Glaskapillaren so abzubringen, daß sich an der Bruchstelle feine Spitzen mit Krümmungsradien von oft nur wenigen Mikrometern bilden. Klebt man dort einen Kristall auf, so läßt sich seine Position sehr genau bestimmen und bei Bedarf auch rasch wiederfinden.

Herkömmliche Klebstoffe (Bar) haben sich für die Montage von kleinsten Kristallen als ungeeignet erwiesen. Zum einen besitzen Zemente, Wachs oder Fette eine zu hohe Viskosität, so daß sie nicht in ausreichend dünnen und gleichmäßigen Schichten auf das Trägermaterial aufgebracht werden können. Zum anderen können, insbesondere wegen der hohen Beleuchtungsstärke, die unter dem Mikroskop notwendig ist, Klebstoffe, die in leicht flüchtigen Flüssigkeiten gelöst sind, wie z.B. Cellit, nicht verwendet werden. Solche Kleber haben sich auch als zu spröde erwiesen, um den Kristall dauerhaft und so fest an das Trägermaterial binden zu können, daß er auch größere Erschütterungen, z.B. beim Transport, unbeschadet übersteht. Daher wurde nach einem Klebstoff gesucht, der auch bei höheren Temperaturen über längere Zeit verarbeitbar bleibt. Die Tropfzeit des Klebstoffes sollte dabei deutlich größer sein als die Zeitdauer des Aufklebens eines Kristalls. Diese beträgt selbst unter günstigen Voraussetzungen zwischen dem Auftragen des Klebstoffes auf den als Träger verwendeten Glasfaden und dem endgültigen Aufkleben des Kristalls mindestens 10 - 15 Minuten.

Hierfür eignen sich besonders Epoxidharze, die nach dem Mischen von Binder und Härter bis zum Abbinden des Gemisches verarbeitet werden können. Je nach Zusammensetzung kann diese Zeit wenige Minuten bis einige Stunden betragen. Bei vielen Epoxidharzen schließt sich ein manchmal mehrstündiger Aushärteprozeß an, der bei manchen Gemischen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden muß.

Weitere Anforderungen, die der Klebstoff erfüllen muß, sind eine geringe Viskosität und die Benetzbarkeit von Glas. Nur so lassen sich einerseits eingeschlossene Luftbläschen und die Bildung "dicker" Tropfen vermeiden und andererseits ein gleichmäßiger, sehr dünner Überzug auf dem Glasfaden erreichen. Unter diesen Gesichtspunkten haben wir uns für die Epoxid-Harz/Härter-Kombination XW 396/397 der Firma Ciba-Geigy entschieden (Cib), die bisher mit großem Erfolg eingesetzt wurde. Dieser Klebstoff sollte nach einer 12 - 15 - stündigen Aushärtezeit bei Zimmertemperatur unter einer Temperatur von ca. 50 - 60 °C nachgehärtet werden.

Für die Präparation eines Kristalls wird eine der oben beschriebenen Kapillaren auf die Länge von 10 - 15 mm zugeschnitten und in ein Metallröhrchen geklebt, das seinerseits zunächst am Arm des Mikromanipulators und später auf dem Goniometerkopf befestigt wird. Die Spitze der Kapillare wird - nachdem sie erforderlichenfalls gereinigt wurde - mit dem Klebstoff benetzt. Jetzt wird die so präparierte Spitze mit dem Mikromanipulator genau über den Kristall geführt und anschließend nach unten auf den Kristall abgesenkt. Durch ständiges Heben und Senken des Objektives wird dabei die Mikroskop-Optik abwechselnd auf den Kristall und auf die Glaskapillare fokussiert. Die exakte Position der Kapillarspitze über dem Kristall läßt sich so ständig überprüfen und gegebenenfalls korrigieren. Nach einer kurzen Berührung mit der mit Klebstoff benetzten Kapillare ist der Kristall aufgeklebt. Er wird jetzt staubgeschützt verschlossen und in die

Heizkammer gebracht, wo der Klebstoff ausgeheizt wird.

Mit den beschriebenen Methoden wurden bereits Kristalle mit kleinsten Abmessungen bis etwa $0.5\ \mu\text{m}$ aufgeklebt.

Da für die Justage des Kristalls am Goniometer nur Zentriermikroskope oder -fernrohre mit verhältnismäßig großem Arbeitsabstand und damit einer ungenügenden Auflösung und Vergrößerung in Frage kommen, wurde nach einer Lösung gesucht, die auch unter diesen Bedingungen eine zuverlässige Justage des Kristalls im Zentrum des Goniometers gewährleistet. Das Mikroskop für die Kristall - Montage wurde daher mit einem Fotoaufsatz ausgerüstet. Damit wird die Position des Kristalls an der Kapillarspitze unmittelbar nach dem Aufkleben photographisch festgehalten. Im Zentrierfernrohr des Goniometers kann man mit Hilfe des Fotos die Kristallposition an der noch deutlich erkennbaren Kapillarspitze bestimmen. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird an dem Metallröhrchen, in das die Glaskapillare eingeklebt ist, zusätzlich noch eine Marke an der Seite angebracht, an der der Kristall sitzt.

4. Methoden zur Suche und Messung schwacher Bragg - Reflexe mit dem Zählrohr

Bei der Orientierung von Kristallen mit bekannten Zellparametern auf Einkristalldiffraktometern wird im allgemeinen der zweidimensionale reziproke $(\chi-\varphi)$ -Raum nach mindestens zwei Reflexen abgesucht. Insbesondere bei Kristallen mit sehr schwachen Reflex - Intensitäten kann dies ein sehr zeitraubender Vorgang werden. Wenn aber bereits ein erster Reflex gefunden, und der Winkel zwischen diesem und einem weiteren (linear unabhängigen) Reflex bekannt ist, läßt sich die aufwendige Suche nach dem zweiten Reflex auf das Abrastern einer eindimensionalen Kurve im reziproken Raum reduzieren. Die Bestimmung der hierfür notwendigen Scan - Parameter verdeutlichen die folgenden Geometrie-überlegungen:

4.1. Geometrie - Überlegungen und Programm - Entwicklung

Für zwei Punkte $P_1 = (\chi_1; \varphi_1) = (x_1, y_1, z_1)$ und $P_2 = (\chi_2; \varphi_2) = (x_2, y_2, z_2)$ auf der Einheitskugel im reziproken Raum, deren Ortsvektoren $\underline{r}_1$ und $\underline{r}_2$ ($|\underline{r}_1| = |\underline{r}_2| = 1$) den Winkel α einschließen, gilt die Beziehung

$$x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 = \cos(\alpha) \quad . \quad (4.1)$$

Mit den Bezeichnungen (s. auch Abb. 4.1)

$$\begin{aligned} x_i &= \cos \chi_i \sin \varphi_i \\ y_i &= \cos \chi_i \cos \varphi_i \\ z_i &= \sin \chi_i \end{aligned} \quad i=1,2 \quad (4.2)$$

bzw.

$$\chi_i = \arcsin(z_i)$$

$$\varphi_i = \arcsin(x_i / \sqrt{1-z_i^2}) = \arccos(y_i / \sqrt{1-z_i^2}) , \quad i = 1, 2 \quad (4.2a)$$

geht Gleichung (4.1) über in

$$x_1 \cos(\chi_2) \sin(\varphi_2) + y_1 \cos(\chi_2) \cos(\varphi_2) + z_1 \sin(\chi_2) = \cos(\alpha) . \quad (4.3)$$

Nach elementaren Umformungen erhält man die quadratische Gleichung

$$\cos^2(\chi_2) (K_0 + z_1) - \cos(\chi_2) (2K_0 \cos(\alpha)) + (\cos^2(\alpha) - z_1) = 0 , \quad (4.4)$$

wobei

$$K_0 := x_1 \sin(\varphi_2) + y_1 \cos(\varphi_2) \quad \text{ist,}$$

mit der Lösung

$$\chi_2 = \arccos \frac{K_0 \cos(\alpha) \pm \sqrt{z_1^2 (z_1^2 + K_0^2 - \cos^2(\alpha))}}{z_1^2 + K_0^2} . \quad (4.5)$$

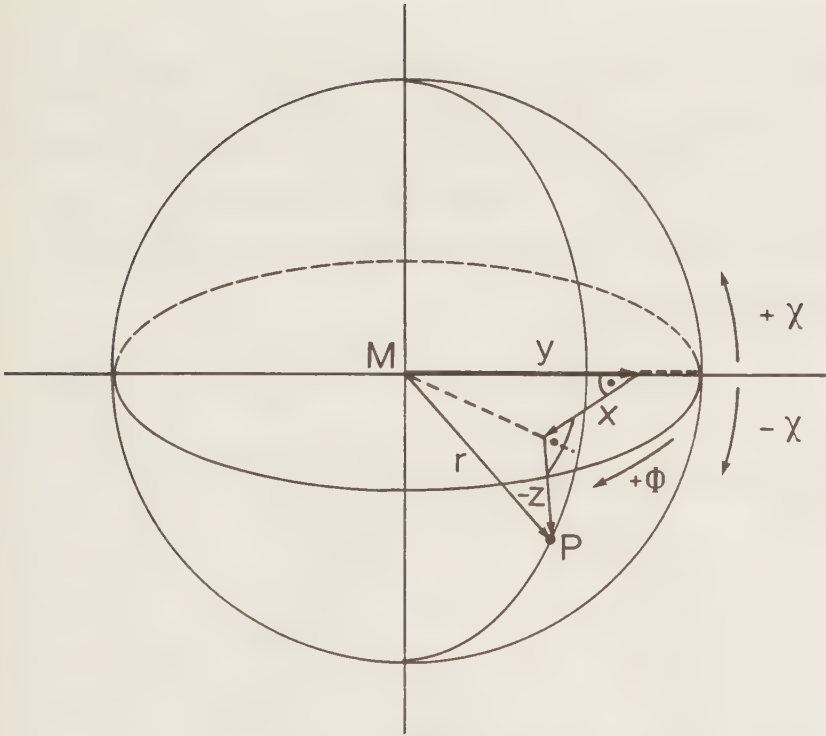


Abb. 4.1:
Einheitskugel im reziproken Raum mit den im Text verwendeten Größen
 x , y , z , r , χ und φ .

Gleichung (4.5) beschreibt zwei Nebensekreise als Schnitt der Einheitskugel mit einem Doppelkegel um den Vektor $\underline{r}_1$ mit dem Öffnungswinkel 2α , wie Abb. 4.2 zeigt. Dies ist der geometrische Ort aller Vektoren $\underline{r}_2$, die von einem gegebenen Vektor $\underline{r}_1$ um den Winkel α "entfernt" sind. Im Spezialfall $\alpha = 90^\circ$ (was besonders im kubischen und orthorhombischen Kristallsystem sehr häufig gebraucht wird), geht Gleichung (4.5) über in

$$\chi_2 = \arctan(-K_0 / z_1) , \quad (4.6)$$

die Gleichung für einen Großkreis auf der Einheitskugel im reziproken Raum.

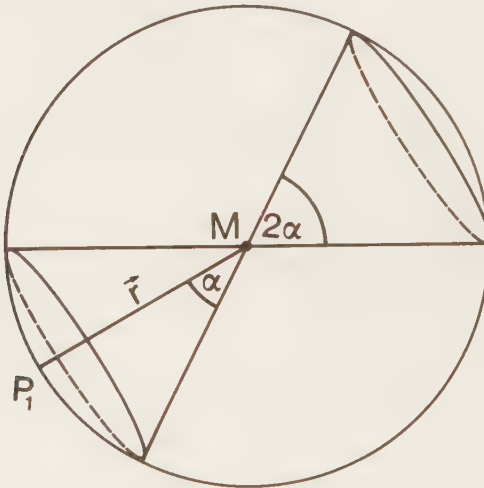


Abb. 4.2:

Ein Kegel mit dem Öffnungswinkel 2α erzeugt zwei Nebensekreise auf der Einheitskugel im reziproken Raum. M ist der Ursprung des reziproken Raumes.

Mit Hilfe der Gleichungen (4.5) bzw. (4.6), die χ_2 jeweils als Funktion von φ_2 darstellen, läßt sich ein Neben- bzw. Großkreis, auf dem ein gesuchter zweiter Bragg-Reflex $\underline{r}_2$ liegen muß, abrastern, nachdem bereits ein Reflex $\underline{r}_1$ gefunden, und der Winkel α zwischen $\underline{r}_1$ und $\underline{r}_2$ bekannt ist.

Da das Abrastern so geschieht, daß für verschiedene, i.a. äquidistante Werte von φ_2 der zugehörige χ_2 -Wert berechnet wird, hat obige Darstellung der Groß- bzw. Nebenkreise den Nachteil, daß das Raster nicht in gleichmäßigen Abständen über diese Kreise gelegt werden kann. Es ist daher zweckmäßig, die Verhältnisse in Parameterdarstellung zu beschreiben. Hierfür muß die neue Variable γ eingeführt werden, die eine Drehung um $\underline{r}_1$ beschreibt. Dies ist in Abb. 4.3 gezeigt. Dort sind auch die Bezeichnungen für die im folgenden verwendeten Vektorkomponenten a, b, c sowie die Winkel α , χ und γ zu erkennen. Aus geometrischen Überlegungen anhand von Abb. 4.1 und 3.3 folgt mit

$$P := (\chi_0; \varphi_0) = (x_0, y_0, z_0) :$$

$$S = (vx_0 + a; vy_0 + b; vz_0 + c) = (s_1; s_2; s_3) = (\chi_S; \varphi) , \quad (4.7)$$

wobei gilt:

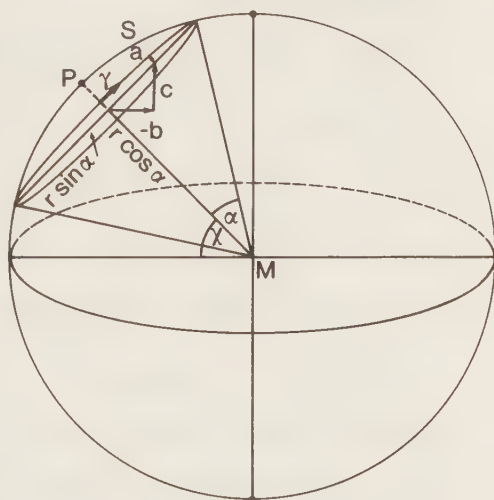


Abb. 4.3:
Die Abbildung verdeutlicht die Bedeutung des Parameters γ .

$$\begin{aligned}
 a &= \sin\alpha \cos\gamma \\
 -b &= \sin\alpha \sin\gamma \sin\chi_0 \\
 c &= \sin\alpha \sin\gamma \cos\chi_0 \\
 v &= \cos\alpha
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Dabei wurde o.B.d.A. $\varphi_0 = 0$ gesetzt, das weiter unten (Gl. 4.9b) als konstanter Summand ergänzt wurde.

Nach Einsetzen von (4.8) in (4.7) folgt unter Verwendung der Beziehungen zwischen Polar- und kartesischen Koordinaten (Gl. 4.2a) die Parameterdarstellung von χ und φ :

$$\chi_S = \arcsin (\cos(\alpha)\sin(\chi_0) + \sin(\alpha)\sin(\gamma)\cos(\chi_0)) \tag{4.9a}$$

$$\varphi_S = \arcsin ((\sin(\alpha)\cos(\gamma)) / \cos(\chi_S)) + \varphi_0 . \tag{4.9b}$$

Läßt man nun γ den Bereich von 0° bis 360° in konstanten Schritten durchlaufen, so kann man den durch χ_S und φ_S bestimmten Neben- (bzw. Groß-) Kreis gleichmäßig abrastern. Hierfür wurde das Steuerprogramm SABINE (Rie2) geschrieben, das am Fünfkreisdiffraktometer am Hasylab mit großem Erfolg eingesetzt wurde. Es ermöglicht die Berechnung der notwendigen Scan-Parameter zum Absuchen der durch die Gleichungen (4.9a und 4.9b) bestimmten Kurve für vorgegebene Winkel α und Inkremente $\Delta\gamma$. Bei Eingabe der Gitterparameter und der Indizes des gesuchten Reflexes wird der Winkel α vom Programm selbst ermittelt. Die erzeugten Scan-Parameter werden so in eine Datei geschrieben, daß sie vom Steuerprogramm des Diffraktometers gelesen und verarbeitet werden können.

Ein weiterer Dienst, den dieses Programm bietet, ist die Berechnung der Positionen und Inkremente für das Abrastern der Oberfläche eines Kugelsegments, das von einem Nebenkreis nach Gleichung (4.9a,b) mit $\chi_0 = \varphi_0 = 0$ eingeschlossen ist. Dem kommt besondere Bedeutung zu bei der Suche nach einem ersten Reflex: Bei der bisher üblichen Methode wird, bei $\chi = 0$ beginnend, jeweils ein bestimmter φ -Bereich ($\varphi_- < \varphi < \varphi_+$) durchlaufen, der nächste χ -Wert eingestellt, und dann der gleiche φ -Bereich (evtl. mit größeren $\Delta\varphi$ -Inkrementen) durchlaufen, usw. Dabei werden aber auch "unnötige" Bereiche des reziproken Raumes untersucht. Beschränkt man dagegen die Suche auf die Oberfläche eines Kugelsegments, so kann häufig (in Abhängigkeit von der Gitterstruktur) die mindestens zu untersuchende Fläche, um mit Sicherheit einen Reflex zu finden, verringert werden. Bei der Suche nach einem $(2\ 2\ 0)$ -Reflex im kubischen System z.B. erspart dies ca. 30 % der abzusuchenden Fläche (und damit der benötigten Zeit) im Vergleich zu der Suche mit $0^\circ \leq \chi \leq 26.6^\circ$ und $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$.

4.2. Die Optimierung der Geräte - Parameter

Ein entscheidender Schritt, der bei der Vorbereitung der Reflexsuche und der Datensammlung bei kleinen Kristallen über Erfolg und Mißerfolg entscheiden kann, ist die richtige Wahl der einzelnen mechanischen und elektronischen Geräte - und Programm - Parameter. Sie müssen so eingestellt werden, daß schwache Reflexe deutlich und dennoch in möglichst kurzer Zeit vom Untergrund unterschieden werden können. Die optimalen Werte für die einzelnen Parameter und deren gegenseitige Abhängigkeit bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen wurden in Messungen mit verschiedenen Testkristallen am Fünfkreis - Diffraktometer im Hasylab und an einem Enraf - Nonius - Vierkreis - Diffraktometer bestimmt.

Sowohl bei der Datensammlung als auch bei der Suche nach schwachen Bragg - Reflexen ist immer wieder das Verhältnis von Reflexintensität zur Untergrundstrahlung entscheidend. Zum einen, weil die Untergrund - Zählraten den statistischen Meßfehler und damit evtl. auch den internen R - Wert eines Datensatzes wesentlich beeinflussen; zum anderen, weil Reflexe nur erkannt und zentriert werden können, wenn sie sich mit ihren Intensitäten deutlich aus den statistischen Schwankungen der Untergrund - Zählraten herausheben. Ein wichtiges Ziel bei der Optimierung der Geräte - und Programm - Parameter ist daher die Senkung der Untergrund - Zählraten, ohne dabei die Reflex - Intensitäten selbst merklich zu verringern. Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen:

Winkeleinstellung und Vorgehen bei der Suche:

Die Reflexsuche wird so durchgeführt, daß der reziproke Raum bei verschiedenen χ - Werten in φ abgerastert wird. Die dabei gemessenen Zählraten werden nach

signifikanten Werten über dem Untergrund untersucht. Das Diffraktometer steht dabei in der sogenannten "Bisecting"-Position, d.h. $\Omega = 2\Theta/2$. Nur so lassen sich alle Punkte der reziproken $\chi - \varphi$ -Kugeloberfläche vollständig erfassen. Die Positionen des Zählrohres und auch des Ω -Kreises bleiben dabei fest auf einen 2Θ - bzw. Ω -Wert eines bekannten "starken" Reflexes, möglichst mit hoher Multiplizität, eingestellt. Ein solcher 2Θ -Wert ist häufig bereits aus Messungen mit größeren Kristallen bekannt. Liegen derartige Daten nicht vor, dann können Bragg-Winkel starker Reflexe z.B. aus Pulvermessungen gewonnen werden. In seltenen Fällen, wo weder experimentelle noch theoretische Informationen über die Netzebenenabstände vorliegen, muß auch in Ω und in 2Θ gerastert werden. Die dafür notwendigen Inkremente $\Delta\Omega$ und $\Delta 2\Theta$ werden ebenso wie die Inkremente $\Delta\chi$ weiter unten zusammen mit den Detektorblenden diskutiert. Für die φ -Inkremente ($\Delta\varphi$) gelten die folgenden Überlegungen:

An vielen Diffraktometern besteht die Möglichkeit, kontinuierlich in φ zu drehen und dabei über jeweils äquidistante Winkelbereiche die Zählraten aufzuintegrieren.

Wenn solche kontinuierliche φ -Bewegungen nicht möglich sind, dann muß punktweise abgerastert werden. Die Schrittweite ist dann so zu wählen, daß jeder Reflex mit Sicherheit noch mit merklicher Intensität von mindestens einem Rasterpunkt erfaßt wird. Das heißt, daß die φ -Schritte bei schwachen Reflexen nicht größer sein dürfen als die Halbwertsbreite (die sich zusammensetzt aus der Mosaikbreite, der Strahldivergenz und der Verbreiterung aufgrund der Wellenlängen-Unschärfe) eines schwachen Reflexes. Bei stärkeren Reflexen (mindestens etwa das zehnfache der Untergrundzählrate) hat auch die 2 - 3 - fache Halbwertsbreite als φ -Schrittweite noch zu Erfolgen bei der Reflexsuche geführt. Bei höheren χ -Werten können die φ -Inkremente um den Faktor $1/\cos\chi$ größer gewählt werden.

Besteht nun aber die Möglichkeit zu kontinuierlichen φ -Drehungen, wobei die Zählrate über einen gewissen Winkelbereich $\Delta\varphi_0$ integriert wird, dann ist man in der Wahl dieses Winkelbereiches relativ unabhängig von der Kenntnis der erwarteten Reflexprofile. Nur die leicht aus der Kristallgröße abschätzbare integrale Reflexintensität und die Untergrundzählrate sind entscheidend für den zu integrierenden Winkelbereich und die Drehgeschwindigkeit. Unabhängig von der Breite und Höhe eines Reflexes mißt man immer dessen integrale Intensität I_1 (s.a. Kap. 2.2.), wenn man die Zählraten über einen Bereich sammelt, der merklich größer ist als zu erwartende Reflexbreiten. Der Winkelbereich darf dabei allerdings nicht so groß werden, daß die Reflexintensität im Untergrund, der proportional mit diesem Winkelbereich wächst, verschwindet. Bei "stärkeren" Reflexen (z.B. > 30 cps über 0.5 cps Untergrund) kann dieser Bereich in die Größenordnung von einem Grad kommen. Ein $70 - \mu\text{m}^3$ - CaF_2 - Kristall wurde z.B. orientiert, indem über 0.8° integriert wurde.

Meßzeit

In jedem Meßpunkt werden beim punktweisen Abrastern die Zählraten über einen bestimmten Zeitraum Δt gesammelt. Ähnlich wird bei kontinuierlichen φ -Rotationen über denjenigen Zeitraum Δt integriert, der sich aus dem oben bestimmten Winkelbereich $\Delta\varphi$ und der Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ ergibt. Diese Meßzeit beeinflusst einerseits die Zählstatistik und damit die Chance, einen Reflex tatsächlich zu finden, und andererseits (zusammen mit der Rechenzeit T_r des Computers und der Fahrzeit T_f der Diffraktometermotoren) die Gesamtmeßzeit T_s , die für die Reflexsuche aufgewendet werden muß, und die bei kleinen Kristallen im allgemeinen mehrere Tage in Anspruch nimmt.

Bei der Optimierung der Meßzeit muß einerseits darauf geachtet werden, daß mindestens so lange gemessen wird, daß das statistische Rauschen der Untergrund-Zählraten deutlich geringer wird als die mindestens zu erwartende

Intensität eines gesuchten Reflexes. Andererseits ist es für die Verringerung der Gesamtsuchzeit dann nur von geringem Nutzen, wenn diese im wesentlichen bereits von Fahr- und Rechenzeiten T_f und T_r bestimmt wird, d.h. wenn die reine Meßzeit deutlich kürzer ist als die Rechen- und Fahrzeit. Man kann sich dann bei der Reflexsuche größere Meßzeiten pro Rasterpunkt bzw. kleinere Winkelgeschwindigkeiten $\dot{\varphi}$ erlauben. Als Anhaltspunkt für die Abschätzung der Rechen- und Fahrzeiten seien hier die am Hasylab-Fünfkreis-Diffraktometer empirisch ermittelten Zeiten genannt: Die Fahrzeit des φ -Motors (einschließlich der Beschleunigungszeiten) beträgt bei kleinen Winkeln ca. 7.5 Sekunden pro Grad. Die Rechenzeit (einschließlich der Zeit für den Datentransfer zwischen Rechner und Steuerelektronik) wird im wesentlichen von der Anzahl der Meßpunkte bestimmt. Sie beträgt pro Schritt etwa 7 Millisekunden. In grober Näherung kann man daher den notwendigen Zeitaufwand an dem genannten Gerät abschätzen durch

$$\text{Zeit} = \text{Schrittzahl} \cdot (\text{Meßzeit pro Schritt} + 0.007 \text{ sec}) + \text{Winkelbereich} \cdot 7 \text{ sec} .$$

Wird jedoch die Geschwindigkeit im wesentlichen von den Einzelmeßzeiten Δt beeinflußt, dann sollten diese auf das notwendige Mindestmaß beschränkt werden. Das bedeutet, daß die Zeit, die für jeden einzelnen Meßpunkt aufgewendet wird, gerade so gewählt wird, daß die während dieser Zeit mindestens erwartete Zählrate $I_{\min}$ für einen Reflex ($I_{\min} > \Delta t \cdot I_0/2$, wenn I_0 die Peak-Zählrate über dem Untergrund U ist, also $I_0 = P - U$, und die Schrittweite $\Delta\varphi$ eine Halbwertsbreite beträgt) gerade so groß wird wie die maximalen statistischen Schwankungen σ_m der Untergrundzählrate.

Es gilt:

$$I \sim \Delta t$$

$$U \sim \Delta t$$

$$\sigma_m = 3 \cdot \sqrt{U} \sim \sqrt{\Delta t} \quad (4.10)$$

Der Faktor 3 in der letzten Zeile wurde so gewählt, weil dann (unter der Annahme einer Gauß'schen Verteilung) über 99% aller Ereignisse innerhalb der statistischen Schwankungen liegen, die dann als maximal angesehen werden können.

Damit kann bei entsprechender Wahl von Δt die Bedingung

$$I_{\min} > \sigma_m = 3 \cdot \sqrt{U} \quad (4.11)$$

zwar grundsätzlich immer erfüllt werden. Man erkennt aber, daß bei schwachen Reflexen die notwendige Zeit umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Intensität und außerdem proportional mit dem Untergrund wächst. Daraus ergibt sich die besondere Problematik bei der Arbeit mit kleinen Kristallen, daß die Meßzeit mit dem Quadrat des abnehmenden Kristall - Volumens zunimmt, und daß außerdem der Untergrund einen großen Einfluß auf die Meßzeit hat.

Die Bedeutung des Untergrundes wird besonders deutlich, wenn man seinen Einfluß auf die statistischen Meßfehler der Intensitäten betrachtet. Es gilt:

$$I_0 = P - U$$

$$\sigma^2(I_0) = P + U = I + 2 \cdot U \quad (4.12)$$

Für sehr starke Reflexe ($P \gg U$) ist $\sigma(I_0) \sim 1/\sqrt{I_0}$ und damit vom Untergrund im wesentlichen unabhängig. Bei schwächeren Reflexen wird der Zählfehler jedoch immer mehr vom Untergrund beeinflußt. Für sehr schwache Reflexe, die sich nur

noch wenig vom Untergrund abheben, gilt $\sigma(I_0) \sim \sqrt{U}$. Um also Reflexe noch deutlich vom Untergrund unterscheiden zu können, muß dieser so weit wie möglich unterdrückt werden. Auf die möglichen Methoden zur Untergrund - Unterdrückung wird in Kapitel 6 ausführlich eingegangen.

Die gleichen Überlegungen bezüglich der Meßzeit und des Untergrundes gelten sinngemäß sowohl für das punktweise Abrastern wie auch für kontinuierliches Drehen in φ . Im zweiten Fall muß man die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ bei vorher bestimmtem $\Delta\varphi$ so wählen, daß sich eine Einzelmesszeit $\Delta t = \Delta\varphi \cdot \dot{\varphi}$ ergibt, die die Bedingung (4.11) erfüllt. $I_{\min}$ ist dabei allerdings durch die bei dieser Methode gemessene integrale Reflexintensität I_1 zu ersetzen. Damit ist die Fahrzeit des φ - Motors natürlich bereits berücksichtigt. Als Beispiel für die Bestimmung der Zeitparameter wird auf die Werte verwiesen, die bei der Orientierung des $70 \mu\text{m}^3$ - CaF_2 - Kristalls in Kapitel 5.2. beschrieben werden.

Collimator bzw. Blenden zwischen Röntgenquelle und Kristall:

Ihre Größe bestimmt die Intensität der tatsächlich durch Luftstreuung und auch im Kristallhalter erzeugten Untergrundstrahlung. Solange gewährleistet ist, daß sich der Kristall bei allen Diffraktometer - Positionen vollständig in einem Strahl mit isotroper Intensitätsverteilung befindet, haben diese Blenden keinen Einfluß auf die Intensität eines Reflexes. Dabei ist natürlich zu beachten, daß das Blendensystem so ausgelegt sein muß, daß der Kristall immer den ganzen Brennfleck der Röntgenquelle "sieht", daß also die äußeren Teile der Quelle nicht von den Blenden abgeschattet werden.

Die typische Azentrizität zwischen den einzelnen Kreisen eines Diffraktometers liegt in der Größenordnung von $10 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$ (Hub). Um eine sichere Beleuchtung des Kristalls in allen möglichen Diffraktometerpositionen zu gewährleisten, muß der Strahldurchmesser auf über $20 \mu\text{m}$ eingestellt werden. Dabei muß auch dafür gesorgt werden, daß selbst bei Erschütterungen des Gerätes die relativen Positionen

zwischen Kristall und Blendensystem unverändert beibehalten werden. Kann dies nicht sichergestellt werden, dann muß entsprechend der möglichen Abweichungen aus der Normalposition der Strahldurchmesser größer gewählt werden.

Außerdem ist der Kristall exakt in den Strahl zu justieren. Wie dieses Problem optimal gelöst werden kann, wird in Kap 6. beschrieben.

Blenden vor dem Detektor (Einzelzähler):

Ihr Querschnitt ist direkt proportional zur Untergrund - Zählrate. Daher sollten hier möglichst kleine Werte angestrebt werden. Seine Abmessungen werden aber nach unten einerseits begrenzt durch die Inkremente $\Delta\chi$ und $\Delta 2\theta$ bzw. die Genauigkeit, mit der der 2θ - Wert angegeben und eingestellt werden kann; andererseits durch die Größe eines Reflexes, der vollständig, d.h. über ca. drei Halbwertsbreiten, vom Detektor erfaßt werden muß. Die Reflexbreite in Winkleinheiten hängt ab von der Mosaikbreite des Kristalls, von dessen Unschärfe der Gitterkonstanten und von der Wellenlängen - Unschärfe und der Divergenz des verfügbaren Strahls. Die räumliche Ausdehnung, wie sie z.B. bei Filmen, Flächendetektoren oder bei der Bemessung der Detektorblenden von Interesse ist, ergibt sich als Produkt der Winkelbreite und des Abstandes zwischen Kristall und Detektor.

Auch die Kristallabmessungen können die räumliche Reflexbreite beeinflussen: für sehr kleine Kristalle ($< 0.1 \mu\text{m}$) tritt Reflexverbreiterung aufgrund der geringen Netzebenenanzahl auf; bei größeren Kristallen ($> 100 \mu\text{m}$) muß der Durchmesser des reflektierten Strahls berücksichtigt werden, der sich der Winkelbreite überlagert. Die beiden zuletzt genannten Effekte können jedoch in den meisten Fällen der hier untersuchten Kristalle mit linearen Abmessungen zwischen $1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ vernachlässigt werden. Man erwartet daher Reflexbreiten in der Größenordnung von knapp einem Millimeter, wenn man von einem Abstand d von 200 mm zwischen Probe und Detektor und von einer Halbwertsbreite des Reflexes von 2°

ausgeht. Diese Abschätzung stimmt auch mit den Reflexbreiten von 1 mm bis 2 mm überein, die an einem Flächendetektor in 250 mm Abstand von einem $2,2 - \mu\text{m}^3 - \text{CaF}_2$ - Kristall gemessen wurden.

Bei den meisten Problemen ist eine Abrasterung in 2Θ nicht notwendig, weil die Bragg - Winkel starker Reflexe zumindest aus Pulvermessungen bekannt sind. Geht man von einer Genauigkeit von 0.1° in 2Θ aus, entsprechend 0.4 mm in einem Abstand $d = 200$ mm, dann wäre aufgrund dieser Überlegungen eine horizontale Blendenöffnung von ca. 1.5 - 2.0 mm angebracht.

Andererseits beeinflussen sich die vertikale Blendenöffnung (bei horizontaler Streuebene) und die χ - Inkremente bei der Reflexsuche ebenso gegenseitig, wie die horizontale Blende und die 2Θ - Inkremente bzw. die Genauigkeit, mit der der 2Θ - Wert eingestellt werden kann. (Dies gilt bei horizontaler Streuebene, wie sie in diesem Kapitel angenommen wird, falls nichts anderes angegeben ist. Bei vertikaler Streuebene, wie sie im allgemeinen bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung vorliegt, sind horizontale und vertikale Blenden zu vertauschen).

Die vertikale Öffnung D_v vor dem Detektor beeinflusst den χ - Bereich, der vom Detektor erfaßt wird, und damit die Inkremente $\Delta\chi$. Zwischen $\Delta\chi$ und D_v gilt die Beziehung

$$D_v = 2d \cdot \sin(2\Theta) \cdot \tan(\Delta\chi/2) \quad (4.13)$$

oder näherungsweise für kleine $\Delta\chi$:

$$D_v = d \cdot \sin(2\Theta) \cdot \Delta\chi \cdot \pi / 180^\circ \quad (4.13a)$$

Eine vertikale Blendenöffnung $D_v = 1 \text{ mm}$, die bei der o.g. Geometrie einen Reflex gerade vollständig erfassen würde, erfordert beispielsweise bei $2\Theta \approx 30^\circ$ ein Inkrement $\Delta\chi = 0.3^\circ$. Eine wesentlich kleinere Blende würde einen Reflex mittlerer Breite nicht mehr vollständig erfassen, während eine größere Blende die Untergrund-Zählrate erhöht, ohne die Intensität eines Reflexes zu beeinflussen. Erwartet man für eine nicht zu schwach streuende Probe Reflexe, die deutlich über dem Untergrund liegen, so kann man auch eine größere Blende in Kauf nehmen. Dadurch verringert sich die Zeit der Reflexsuche, da die Inkremente in χ größer gewählt werden können. Bei sehr kleinen Kristallen sollte jedoch die kleinstmögliche vertikale Blende verwendet werden, bei der Reflexe noch vollständig vom Detektor erfaßt werden.

Die Einstellung der Zählkette erfolgt nach der üblichen Vorgehensweise, d.h. es werden Maximum und Minimum im Intensitäts-Energie-Diagramm bestimmt. Die untere Schwelle wird auf das Minimum eingestellt; das Fenster wird um den doppelten Abstand zwischen Minimum und Maximum geöffnet. Dabei ist aber zu beachten, daß - besonders bei großen Wellenlängen - sich das Minimum bei schwachen Reflexen zu kürzeren Wellenlängen hin verschiebt (s. Abb. 4.4). Entsprechend ist auch die untere Schwelle der Zählkette zu verschieben, da nur so ein gutes Signal-Untergrund-Verhältnis eine zuverlässige Reflexsuche gewährleisten kann.

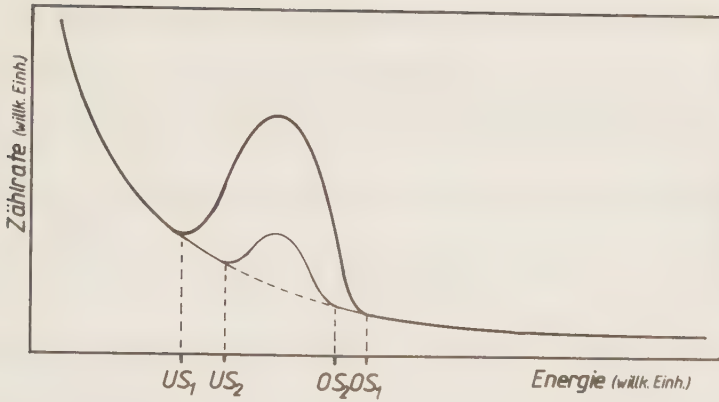


Abb. 4.4:
Unterschiedliche Einstellung des Diskriminators der Zählkette bei Reflexen mit hohen (Index 1) bzw. niedrigen (Index 2) Zählraten.
US: untere Energieschwelle; OS: obere Schwelle

Bei der Wahl der Wellenlänge hat man bei Röntgenröhren nur eine geringe Auswahl, da sich nur wenige charakteristische Wellenlängen anbieten. Am häufigsten wird mit Cu-K α -Strahlung bei $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ und mit Mo-K α bei $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ gearbeitet. Trotz der geringeren Leistung der Kupfer-Röhren sind diese wegen der größeren Wellenlänge und damit der größeren Streukraft den Molybdän-Röhren bei der Arbeit mit kleinen Kristallen überlegen. Mit Kupfer-Strahlung konnten etwa um eine Größenordnung kleinere Kristalle orientiert werden als mit Molybdän-Strahlung.

Arbeitet man mit Synchrotronstrahlung, so hat man größere Freiheiten in der Wahl der Wellenlänge, da hier ein breites Spektrum zur Verfügung steht. Bei der Bestimmung der Wellenlänge, bei der die maximale Reflexintensität auftritt, müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden:

1. Die spektrale Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung (s. Kap. 2.2.).
2. Die Abhängigkeit der Absorption in der sich im Strahlengang befindenden Materie (Fenster der Vakuumrohre, Atmosphäre, usw.) von der Wellenlänge.
3. Die Abhängigkeit der Streukraft des untersuchten Kristalls von der Wellenlänge ($S \sim \lambda^3$).

Für jeden Meßplatz erhält man eine spezifische optimale Wellenlänge. Als Beispiel sind die oben genannten Faktoren für den Meßplatz D3 (Fünfkreis - Diffraktometer) am HASYLAB in Abb. 4.5 dargestellt. Außer dem so berechneten spektralen Verlauf der vom Kristall reflektierten Intensität sind dort auch die experimentell ermittelten Werte eingezeichnet.

Wenn bei der Reflexsuche ein Flächendetektor zur Verfügung steht, müssen die Parameter - mit Ausnahme der Detektorblenden - ebenfalls entsprechend den bisherigen Ausführungen eingestellt werden. Auch bei der Datensammlung können diese Einstellungen im wesentlichen beibehalten werden. Lediglich die Blenden vor dem Detektor sollten (sofern mit einem Einzelzähler gearbeitet wird) entsprechend der tatsächlich gemessenen Reflexbreiten und entsprechend der Abweichungen von der Orientierungsmatrix eingestellt werden.

Der bei jedem Reflex gemessene Winkelbereich wird so gewählt, daß nicht nur der vollständige Reflex erfaßt wird, sondern daß auch Aussagen über die Untergrund - Zählraten möglich sind. Die notwendige Meßzeit wird dabei so eingestellt, daß die Fehler aus der Zählstatistik innerhalb der geforderten Genauigkeit liegen.

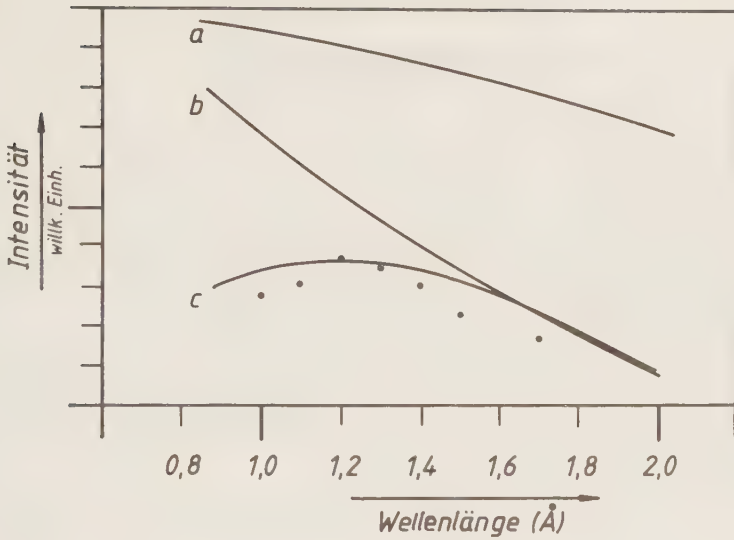


Abb. 4.5:

Die spektralen Intensitätsverteilungen an verschiedenen Orten des Strahlrohres bei 5,0 GeV Elektronenenergie: a) Emissionsspektrum des Speicherrings; b) spektrale Verteilung am Kristallort nach der Absorption im Strahlrohr; c) Intensitätsverteilung eines von der Probe reflektierten Strahls (durchgezogen: theoretischer Verlauf; Punkte: Meßwerte).

5. Experimente und Auswertung

5.1. Experimentelle Bedingungen

Für die Durchführung unserer Experimente mit kleinen Kristallen standen neben einem handelsüblichen Automatischen Einkristalldiffraktometer mit konventioneller Röntgenröhre das Fünfkreis-Diffraktometer am Strahl D3 im Hamburger Synchrotronstrahlungs-Labor (HASYLAB) zur Verfügung.

Außerdem konnte ein sehr kleiner - nur $2.2 \mu\text{m}^3$ großer - CaF_2 -Kristall am Strahl A1 der "Cornell High Energy Synchrotronradiation Source" (CHESS) in Ithaca (New York, USA) untersucht werden.

Am HASYLAB wird grundsätzlich zwischen zwei deutlich verschiedenen Betriebsbedingungen unterschieden:

Während der sog. Nebenbenutzerzeit werden am Speicherring DORIS II Experimente zur Hochenergiephysik durchgeführt. Obwohl die Strahlführung dabei speziell für diese Experimente ausgelegt ist, kann die dabei entstehende Synchrotronstrahlung auch während dieser Zeit genutzt werden.

DORIS II wird mit Elektronen- und Positronenenergien von bis zu ca. 5.0 GeV betrieben. Dafür ist eine Feldstärke der Ablenkmagneten von 1.4 T erforderlich. Die kritische Energie des Spektrums der Synchrotronstrahlung beträgt unter diesen Betriebsbedingungen $E_c = 22.7 \text{ keV}$, entsprechend einer kritischen Wellenlänge von $\lambda_c = 0.55 \text{ \AA}$ (Bre). Die Ringstromstärke erreicht während der Nebenbenutzerperioden Werte bis maximal etwa 45 mA. Sie fällt aufgrund der in den Hochenergie-Experimenten erzeugten Elektron-Positron-Kollisionen rasch ab, so daß im Mittel nach jeweils einer Stunde der Speicherring nachgefüllt werden muß. Während des Füllens, das unter normalen Betriebsbedingungen ca. 5 - 10 Minuten in Anspruch nimmt, wird der Meßbetrieb im HASYLAB

unterbrochen.

Schwankungen in der Strahlage und -neigung werden laufend gemessen und können prinzipiell schnell weggeregelt werden. Auf diese Strahllageregelung besteht jedoch während der Nebenbenutzerzeiten kein Anspruch. Es kommt daher häufig zu Strahlschwankungen um mehrere Millimeter.

Neben diesen Nebenbenutzerzeiten werden Betriebsperioden angeboten, die sogenannten Hauptbenutzerzeiten, während der der Speicherring DORIS II ausschließlich zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung eingesetzt wird. Dabei wird der Ring nur mit Elektronen (also keine Positronen) mit einer kinetischen Energie von 3.68 GeV gefüllt. Sie erzeugen bei einer Feldstärke der Bahnmagneten von 1.0 T ein Synchrotronstrahlungsspektrum, dessen kritische Energie $E_c = 9.1$ keV, entsprechend einer kritischen Wellenlänge $\lambda_c = 1.40$ Å beträgt (Bre).

Die Ringstromstärke von maximal ca. 90 mA klingt unter guten Bedingungen mit einer Zeitkonstanten von oft über 10 Stunden exponentiell ab. Nach jeweils 3 Stunden werden Elektronen nachgefüllt. Dabei ist ebenfalls für ca. 15 Minuten der Meßbetrieb unterbrochen.

Unter normalen Betriebsbedingungen ist während der Hauptbenutzerzeit die Strahllageregelung in Betrieb. Während der einzelnen Ringfüllungen steht daher ein sehr stabiler Strahl zur Verfügung.

Die Elektronenoptik ist während der Hauptbenutzerzeiten so ausgelegt, daß der Querschnitt des Elektronenstrahls im Quellpunkt des Fächers D nur etwa 3 mm² beträgt, im Vergleich zu einem Querschnitt von über 7 mm² während der Nebenbenutzerzeiten (Bre).

Vom Quellpunkt aus wird das Licht der Synchrotronstrahlung in Vakuumrohren zu den Experimenten geführt. Das Strahlrohr D3, von dem das Fünfkreis - Diffraktometer versorgt wird, ist 37 m lang. Der Strahl durchläuft auf dieser Strecke mehrere Beryllium - und Aluminium - Fenster mit einer Gesamtdicke von 1.4 mm Beryllium und 0.05 mm Aluminium (Wei). Außerdem befinden sich noch drei Kapton - Folien mit je 0.02 mm Dicke im Strahlengang (Kup). Durch Absorption wird die Strahlung beim Durchgang durch diese Fenster in ihrer Intensität geschwächt. Daher erreichen z.B. im Wellenlängenbereich der Mo - $K\alpha$ - Strahlung nur 86 % der Photonen den Ort der Probe. Im Bereich der Cu - $K\alpha$ - Wellenlänge sind es sogar nur 35 %. Für die Messung schwacher Reflexe hat sich eine Wellenlänge im Bereich um 1.25 Å als optimal erwiesen. Hier liegt bei einer akzeptierbaren Absorption eine gute Streukraft vor (s.a. Abb. 4.5).

In der Experimentierhütte befinden sich das Monochromatorgehäuse und das Diffraktometer. Als Monochromator findet ein Ge - (1 1 1) - Doppelkristall - Monochromator Verwendung. Der Strahl wird dadurch jeweils in der vertikalen Ebene gebeugt. Durch unabhängiges Verkippen der beiden Ge - Kristalle und durch horizontales Verschieben des zweiten Kristalls lassen sich bei unveränderter Strahlhöhe Wellenlängen im Bereich von 0.25 Å bis 2.1 Å kontinuierlich einstellen.

Vor und nach dem Monochromator durchläuft der Strahl ein System aus mehreren Blenden, mit dem sein Querschnitt bis auf 0.4 mm verkleinert werden kann (Von der Verwendung kleinerer Blendenwerte, was prinzipiell möglich wäre, ist abzuraten, da beim derzeitigen Aufbau in der Experimentierhütte sonst nicht mehr sichergestellt werden kann, daß der Kristall sauber in der Strahlmitte bleibt).

Am Probenort steht schließlich ein Strahl zur Verfügung, der eine Divergenz von $12''$ aufweist. Der Photonenfluß bei 3.7 GeV Elektronenenergie liegt in der Größenordnung von $6 \cdot 10^8 \text{ Phot / sec} \cdot \text{mA} \cdot \text{mm}^2$. Die Wellenlängen - Unschärfe beträgt dabei $\Delta\lambda/\lambda = 3.6 \cdot 10^{-4}$.

Die Probe selbst befindet sich auf einem "Stoe" - Vierkreis - Diffraktometer. Das Gerät ist so auf einem fünften Kreis montiert, daß es um 90° um die Achse des Primärstrahls gedreht werden kann. Dadurch läßt sich die Streuebene des Diffraktometers in beliebigen Winkeln zur horizontalen Polarisationssebene der Synchrotronstrahlung einstellen. Die häufigste und für unsere Zwecke notwendige Position ist das um 90° gedrehte Gerät, dh. wenn Streu - und Polarisationssebene aufeinander senkrecht stehen, da in diesem Fall die Polarisation der Synchrotronstrahlung für die maximale Streukraft ausgenutzt wird.

Die Experimente mit dem $2.2 - \mu\text{m}^3$ - Kristall wurden an der Cornell High Energy Synchrotron - Radiation Source (CHESS) durchgeführt, die ihre Strahlung aus dem Speicherring CESR erhält. Der Ring wird nur für Hochenergie - Experimente und für sogenannte Maschinenstudien betrieben. Bei CHESS ist daher nur eine parasitäre Nutzung der Synchrotronstrahlung möglich. Dabei werden im Ring Elektronen mit einer Energie von 5.29 GeV gespeichert. Der maximale Ringstrom nach einer Neufüllung beträgt typisch ca. 60 - 80 mA. Das Füllen des Ringes dauert einschließlich der Strahloptimierung jeweils etwa 15 Minuten. Die Teilchen bleiben dann für ca. 60 - 90 Minuten gespeichert. Während dieser Zeit kann die abgestrahlte Synchrotronstrahlung genutzt werden.

Da die Meßperiode, in der die Experimente mit dem $2.2 - \mu\text{m}^3$ - Kristall durchgeführt wurden, unmittelbar an Umbauarbeiten im HF - System des Speicherrings anschloß, war der Betrieb in dieser Zeit sehr instabil. Die Stromstärke erreichte maximal ca. 50 mA, meistens jedoch nicht mehr als 40 mA. Das Füllen des Rings zog sich oft über mehrere Stunden hin. Die Einschlußzeiten

der Teilchen erreichte selten eine Stunde; oft waren es nur 10 Minuten.

Zur Erzeugung eines intensiven Photonenstrahls ist im Speicherring ein Sechs - Pol - Wiggler installiert. Seine magnetische Flußdichte beträgt 1.6 T. Er emittiert daher Strahlung mit einer kritischen Energie von 29.8 keV bzw. einer kritischen Wellenlänge von 0.42 Å. Der Strahl erreicht zunächst einen Helium - Tank. Dort wird er auf die verschiedenen Experimente aufgeteilt. Ein 2.1 mrad breiter Fächer aus dem Gesamtstrahl ist für den Meßplatz A1 vorgesehen. Er trifft zuerst auf einen zylinderförmig gekrümmten, also fokussierenden Germanium - (1 1 1) - Monochromator, der für eine feste Wellenlänge von $\lambda = 1.557 \text{ Å}$ ausgelegt ist. Er bildet die Quelle horizontal im Verhältnis 3:1 auf einen beliebigen Punkt in der Meßhütte ab, z.B. auf die Probe oder auf die Filmebene einer evtl. vorhandenen Röntgenkamera. Ebenfalls noch im Helium - Tank befindet sich im Anschluß an den Monochromator ein Spiegel, der den Strahl zusätzlich noch vertikal fokussiert.

Durch diese Optik wird der Wigglerstrahl so gebündelt, daß in der Experimentierhütte eine sehr hohe Photonenflußdichte zur Verfügung steht. Sie erreicht am Ort der Probe Werte von $6 \cdot 10^{11}$ Photonen pro Sekunde in einem $0.3 \times 1.0 \text{ mm}^2$ kleinen Feld bei 5 eV Bandbreite. Die Strahldivergenz beträgt dabei 0.6 mrad vertikal und 3.0 mrad horizontal.

Wegen dieser hohen Intensität muß auch innerhalb der Experimentierhütte der Strahl vom Hütteneingang bis zum Collimator in Helium - Strecken geführt werden, um Luftstreuung so weit wie möglich zu vermeiden.

Die Experimentierplätze am CHESS sind so gestaltet, daß verschiedene Versuchsaufbauten auf Tischen, die in allen Experimentierhütten einheitlich aufgebaut sind, montiert werden können. Dadurch ist ein schneller Umbau oder auch der Transport von Experimenten an eine andere Meßstation möglich. Für

unsere Messung wurde ein um 90° gekipptes Picker - Vierkreis - Diffraktometer in der Hütte A1 aufgestellt, das für diesen Meßplatz leicht umgebaut worden war.

Zusammenfassend sind in der nachfolgenden Tabelle die wichtigsten Größen der beiden beschriebenen Synchrotronstrahlungsquellen aufgeführt. Zum Vergleich wurden in die Tabelle auch die Werte aufgenommen, die man typisch an einem Einkristall - Diffraktometer mit konventioneller Röntgenröhre ($\text{Cu} - K\alpha$ - Strahlung) vorfindet, so z.B. auch an dem von uns verwendeten Vierkreis - Diffraktometer der Firma Enraf - Nonius.

	CHESS A1	HASYLAB D3	Röntgen- röhre
Photonenfluß (ca. Phot./sec)	10^{12}	10^9	10^8
Strahlquerschnitt am Probenort (mm ²)	0.3	0.2	0.2
Divergenz (hor.) (mrad)	3.0	0.06	ca. 2.0
Divergenz (vert.) (mrad)	0.6	0.06	ca. 2.0
Wellenlänge (Å)	1.557	0.25 - 2.1	1.5418
Wellenlängen- Unschärfe (%)	0.61	0.36	0.23

Tabelle 5.1:

Die Eigenschaften der verwendeten Strahlungsquellen.

5.2. Meßergebnisse und Auswertung

Von verschiedenen CaF_2 -Kristallen wurden an den beschriebenen Geräten die Orientierungen bestimmt und Datensätze gesammelt. Das Ziel dieser Experimente war es dabei nicht, vollständige Datensätze für eine Strukturuntersuchung zu gewinnen, sondern jeweils einen repräsentativen Teil eines Datensatzes zu messen, mit dessen Hilfe die Möglichkeit von Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen im Bereich unter $10\ \mu\text{m}$ nachgewiesen werden kann. Es soll außerdem gezeigt werden, daß die so erhaltenen Meßwerte mit bereits bekannten Werten von größeren Kristallen der gleichen Substanz übereinstimmen. Nicht zuletzt wegen dieser Vergleichsmöglichkeit wurde für erste Untersuchungen von Mikrokristallen die bekannte Substanz CaF_2 verwendet. Außerdem ist CaF_2 besonders gut dafür geeignet, Grenzen und Möglichkeiten der Röntgenstrukturanalyse an Mikrokristallen zu untersuchen: CaF_2 enthält nur leichte und damit schwach streuende Elemente. Die F-zentrierte, relativ kleine Elementarzelle erschwert zusätzlich die Reflexsuche, da die wenigen Bragg-Reflexe den reziproken Raum sehr leer erscheinen lassen.

Alle untersuchten und im folgenden beschriebenen CaF_2 -Kristalle entstanden als Bruchstücke von der gleichen Probe, einem aus der Schmelze gezogenen großen Einkristall.

Die Ergebnisse sollen in diesem Kapitel anhand zweier Beispiele vorgestellt werden. Weitere Anwendungen der hier entwickelten Methoden auf unbekannte Kristalle ist ein nächster Schritt, der im Rahmen zukünftiger Arbeiten durchzuführen sein wird.



Abb. 5.1:

Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme des $70 \mu\text{m}^3$ großen CaF_2 -Einkristalls. Der Meßbalken am oberen Rand entspricht $4 \mu\text{m}$. (Die Verunreinigungen stammen von CaF_2 -Pulverresten).

3. Der $70\text{-}\mu\text{m}^3$ -Kristall

Der Kristall hat die Form eines Prismas mit einem rechteckigen Dreieck als Grundfläche. Seine Höhe beträgt $8\mu\text{m}$. Die Katheten des Grunddreiecks haben eine Länge von 3.5 und $5.0\mu\text{m}$. Daraus errechnet sich ein Volumen von $70\mu\text{m}^3$. Abb. 5.1 zeigt eine Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme des Kristalls.

Die Orientierung dieses Kristalls konnte an einem Diffraktometer mit konventioneller Röntgenröhre (CAD-4 von Enraf-Nonius) durchgeführt werden. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Es wurde $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung mit $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ verwendet, wobei die Streukraft $S = 2.2 \cdot 10^{14}$ betrug. Für die Reflexsuche wurde der reziproke Raum in χ und φ durchfahren. Die Inkremente in χ wurden dabei mit 0.32° gewählt, während φ mit $20^\circ/\text{Minute}$ kontinuierlich durchgefahren und die gemessenen Intensitäten über jeweils 0.4° integriert wurden. Θ und Ω wurden auf dem für die $(2\ 2\ 0)$ -Reflexe erwarteten Wert von 23.6° festgehalten. Der Röntgenstrahl war auf einen Durchmesser von 0.4 mm kollimiert. Der Detektor wurde bis auf ein Fenster von 1 mm vertikal und 9 mm horizontal abgeblendet. Die Suche konnte bei diesem Kristall aber nicht mehr vollautomatisch durchgeführt werden, weil dabei zwar noch Reflex-verdächtige Positionen erkannt wurden, diese aber nicht mehr zentriert werden konnten. Es wurde daher so verfahren, daß der Kristall wie beim vollautomatischen Betrieb kontinuierlich in φ gedreht und die Intensitäten aufintegriert wurden. Die so erhaltenen Werte wurden inspiziert, bis die Intensitäten in zwei Positionen sowie in deren Nachbarschaft so hoch waren, daß dort jeweils ein Reflex angenommen werden durfte. Diese Positionen wurden dann manuell in den verschiedenen Raumrichtungen solange mit immer kleineren Schritten abgefahren, bis die Reflex-Positionen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt waren. Für die einzelnen Teilschritte bei der Kristall-Orientierung

waren zunächst 37 Stunden für die Durchführung sämtlicher φ -Drehungen erforderlich. Das anschließende Zentrieren der beiden Reflexe und das Aufstellen einer ersten Orientierungsmatrix dauerte weitere drei Stunden.

Von dem so vororientierten Kristall wurden zwei Datensätze mit Synchrotronstrahlung gemessen. Die verwendeten Wellenlängen wurden dabei mit 0.60 Å bzw. 1.25 Å so gewählt, daß die Extinktionslänge mit 9 μm im ersten Fall größer, im anderen Fall mit 4 μm kleiner war als die mittleren Kristallabmessungen. Das Streuvermögen des Kristalls betrug $S = 1.3 \cdot 10^{10}$ bei $\lambda = 0.60 \text{ Å}$ und $S = 12 \cdot 10^{10}$ bei $\lambda = 1.25 \text{ Å}$

Die Aufnahme dieser Datensätze erfolgte während einer Hasylab-Hauptbenutzerzeit, also bei einer Elektronenenergie von 3.68 GeV. Der Ringstrom erreichte maximal 84 mA. Die Strahlageregelung im Fächer D war während der gesamten Meßzeit in Betrieb.

Einschließlich der 56 Kontrollreflexe wurden insgesamt 159 Reflexe bei $\lambda = 0.60 \text{ Å}$ gemessen. Davon konnten 62 aus 19 symmetrisch nicht äquivalenten Gruppen für Strukturverfeinerungen herangezogen werden. Der größte Wert für $\sin\Theta / \lambda$ war 1.04 für die (880)-Reflexe. Sie erschienen unter einem Winkel von $2\Theta = 77^\circ$.

Bei 1.25 Å standen noch 17 Stunden an Meßzeit zur Verfügung, innerhalb derer 117 Reflexe angefahren wurden. Von diesen wurden 73 aus 17 Gruppen symmetrisch nicht äquivalenter Reflexe für Strukturverfeinerungen verwendet. Die Werte von $\sin\Theta / \lambda$ reichten bis 0.61 bei den (226)-Reflexen, die unter einem Winkel von $2\Theta = 49^\circ$ auftraten.

Während der Datensammlung wurde die Polarisation und die Intensität des Primärstrahls, die sich während einer Füllung des Speicherrings kontinuierlich ändern, ständig mitgemessen. Für die Aufbereitung der gemessenen Zählraten wurde ein Auswertungsprogramm entwickelt, das die Daten in folgenden Schritten weiterverarbeitete: Zunächst wurden die Monitor-Daten verwendet, um die gemessenen Reflexintensitäten zu korrigieren. Von den 91 Meßpunkten, die über den Scan-Bereich gelegt waren, wurden jeweils 15 vom linken und rechten Rand herangezogen, um die Untergrundzählraten zu bestimmen. Die Summe der Zählraten in den verbleibenden 61 Meßpunkten wurde nach Abzug des Untergrundes als Roh-Intensität des Reflexes angesehen. Außerdem wurde der Versuch unternommen, die Reflexprofile durch Gauß-Kurven über einem linearen Untergrund anzupassen. Als Roh-Intensitäten wurden dabei die Integrale unter diesen Gaußkurven angesehen. Die Ergebnisse aus der Verfeinerung dieser Daten unterschieden sich nur geringfügig von den auf die zuerst beschriebene Art und Weise erhaltenen. Sie werden daher im folgenden nicht weiter diskutiert.

An den Roh-Intensitäten wurde zunächst eine Lorentz-Polarisations-Korrektur (LP) durchgeführt, wobei der folgende LP-Korrekturfaktor verwendet wurde:

$$LP = ((1+A)/2 + (1-A)/2 \cdot \cos^2 2\Theta) / \sin 2\Theta \quad (5.1)$$

mit den Bezeichnungen wie in Gleichung (2.3).

Aus den stündlich mitgemessenen und ebenfalls wie oben korrigierten Kontrollreflexen ((2 2 0) und (0 2 2)) wurde eine Langzeit-Trend-Gerade ermittelt, die für eine weitere Korrektur der Meßwerte herangezogen wurde. Abb. 5.2 zeigt die Intensitäten der Kontrollreflexe als Funktion der Zeit sowie die Trendgeraden für die beiden Kontrollreflexe.

Aus der Zählstatistik wurden die Meßfehler in den einzelnen Meßpunkten bestimmt. In einem weiteren Schritt wurden symmetrisch äquivalente Reflexe gemittelt. Falls die Unterschiede in den Intensitäten zwischen symmetrisch äquivalenten Reflexen größer war als die ermittelten statistischen Meßfehler, dann wurde deren Standardabweichung als Fehler angenommen.

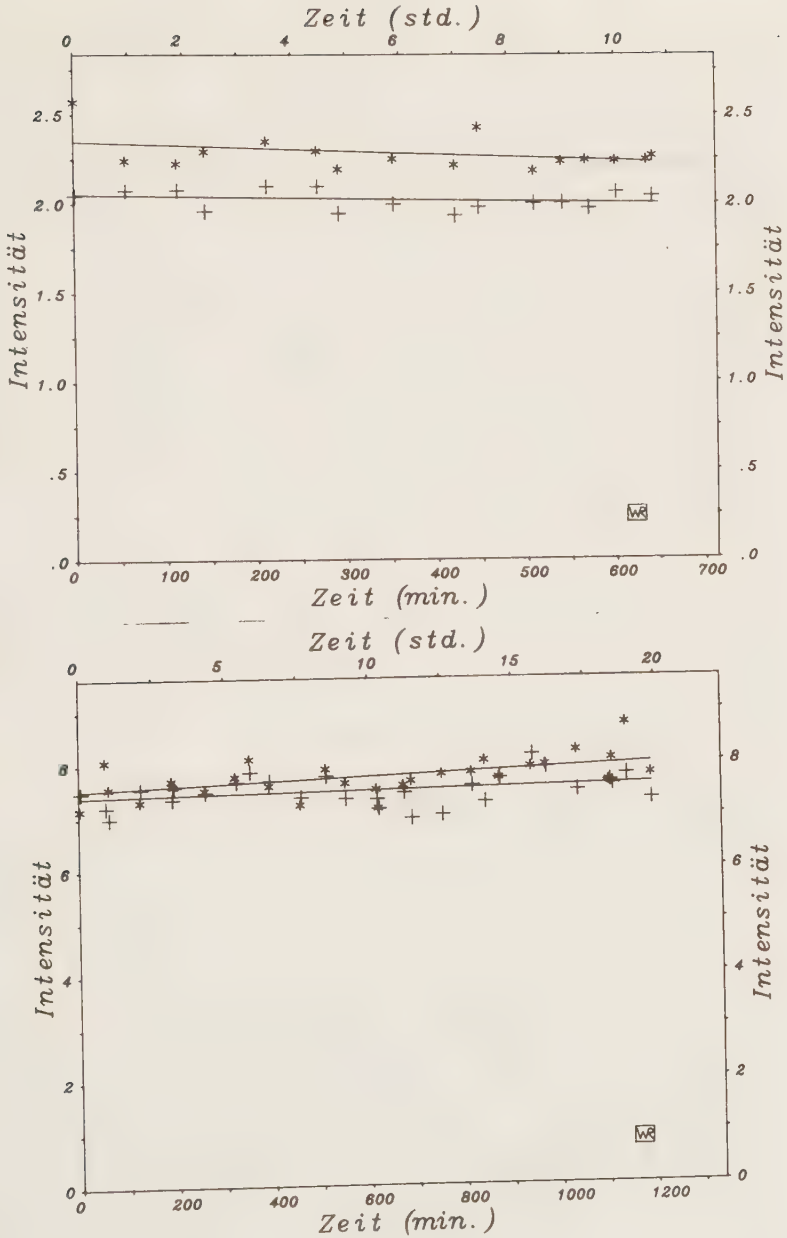


Abb. 5.2:

Die Intensitäten der Kontrollreflexe (* = (2 2 0), + = (0 2 2)) als Funktion der Zeit und der Verlauf der daraus ermittelten Trend-Geraden.

oben: für den Datensatz bei 1.25 Å;

unten: für den Datensatz bei 0.60 Å.

Die schließlich erhaltenen bereinigten Daten wurden verwendet, um eine Strukturverfeinerung mit dem Programm - System "PROMETHEUS" (Zuc) zu rechnen. Dabei wurden die folgenden Parameter verfeinert:

- Der Skalenfaktor,
- Die isotropen Temperaturfaktoren $\beta_{ii} = B \cdot x_i^{*2} / 4$ für Ca^{++} und F^- ,
- Die Extinktionsparameter r (Domänenradius) und $g = (2 \cdot \ln 2 / \pi)^{1/2} / w$ (w : Mosaikverteilung).

Wegen der starken Kopplung konnten die beiden Extinktions - Parameter nicht gemeinsam verfeinert werden. Daher wurden mehrere Verfeinerungsläufe durchgeführt. Dabei wurde jeweils einer der beiden Parameter verfeinert, während der andere bei verschiedenen Werten festgehalten wurde.

Der gewichtete R - Wert einer Verfeinerung ist definiert als (Ham)

$$R(w) = (\sum (w \cdot \Delta I^2) / \sum (w \cdot I^2))^{1/2} . \quad (5.2)$$

Bei der besten Verfeinerung ergab sich ein gewichteter R - Wert von 3.58 % bei den 1.25 Å - Daten und von 3.20 % bei den 0.60 Å - Daten.

Dabei zeigten sich beim 1.25 Å - Datensatz wie erwartet noch Extinktionseffekte: Die Extinktionsfaktoren für die (2 2 0) - Reflexe lagen bei $E = 0.89$ unter der Annahme reiner Primärestinktion, wobei sich ein mittlerer Domänenradius von 1.4(3) μm ergab. Eine ähnliche Situation lag vor bei der Annahme reiner Sekundärestinktion: In diesem Fall ergab sich eine Mosaikverteilung von 11(3)".

Der kleinste Extinktionsfaktor betrug ebenfalls $E = 0.90$.

Anschließend wurden Verfeinerungsläufe durchgeführt, bei denen abwechselnd der r - und der g -Parameter verfeinert wurden. Als Ergebnis resultierte ein mittlerer Domänenradius von $1.3(3) \mu\text{m}$ und eine Mosaikbreite von $55(26)''$.

Für die Temperaturkoeffizienten ergab die Verfeinerung Werte von $B(\text{Ca}^{++}) = 0.66(7) \text{ \AA}^2$ und $B(\text{F}^-) = 0.86(8) \text{ \AA}^2$. Sie liegen in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur genannten Werten, die aus Abb. 5.7 zu entnehmen sind. Der gewichtete R -Wert bei dieser Verfeinerung lag bei 3.58% .

Die Auswirkung der Extinktion auf die Reflexprofile (ω -Scans) ist nur noch sehr schwach zu erkennen, wie Abb. 5.3a zeigt. Die $(2\ 2\ 0)$ - und $(2\ 2\ 4)$ -Reflexe liegen nur geringfügig über der gefitteten $\Delta\omega(\omega)$ -Kurve. Dabei wurde ein theoretischer Verlauf nach

$$\Delta\omega = (\Delta\omega_0^2 + (\Delta\lambda/\lambda)^2 \cdot \text{tg}^2\Theta)^{1/2} \quad (5.3)$$

mit den Parametern $\Delta\omega_0 = \Delta\omega(\omega=0)$ und der Wellenlängenunschärfe $\Delta\lambda/\lambda$ angenommen. Die gefittete Halbwertsbreite $\Delta\omega_0$ für $\omega=0$ betrug $61''$, was in guter Übereinstimmung mit dem vom Programm PROMETHEUS aus den Reflexintensitäten verfeinerten Wert von $55(26)''$ liegt.

Die entsprechende Kurve für die $0.60\text{-\AA}$ -Daten zeigt Abb. 5.3b. Man erkennt, daß keine Verbreiterung starker Reflexe mehr vorliegt. Allerdings ergaben Verfeinerungsversuche mit "PROMETHEUS" bei diesem Datensatz, daß auch hier noch nicht völlig extinktionsfrei gerechnet werden darf: Der beste gewichtete R -Wert von 3.20% ergab sich bei der Annahme rein sekundärer Extinktion. Er verschlechterte sich auf 3.64% bei völlig extinktionsfreier Verfeinerung. Der kleinste Extinktionsfaktor betrug bei der Verfeinerung mit rein sekundärer

Extinktion $E = 0.95$. Die Temperaturkoeffizienten ergaben sich dabei zu $B(\text{Ca}^{++}) = 0.68(7) \text{ \AA}^2$ und $B(\text{F}^-) = 0.61(11) \text{ \AA}^2$.

Die Tatsache, daß selbst bei dieser kurzen Wellenlänge noch Extinktionseffekte festgestellt werden konnten, läßt sich damit erklären, daß zwar der Kristall im Mittel kleiner war als die Extinktionslänge von $9 \mu\text{m}$, daß er aber nicht nach allen Seiten die gleichen Abmessungen besaß. Insbesondere die $8 \mu\text{m}$ lange Kante kam der Extinktionslänge von $9 \mu\text{m}$ schon sehr nahe. Daher sind zumindestens in bestimmten Reflektionsrichtungen noch Extinktionseffekte zu erwarten.

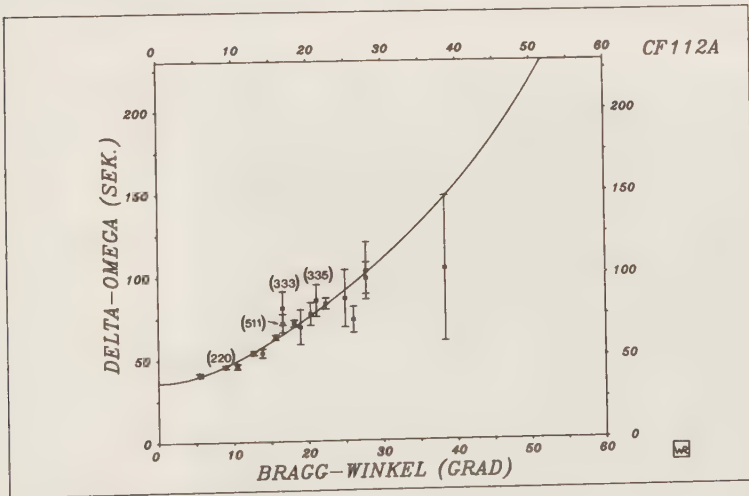
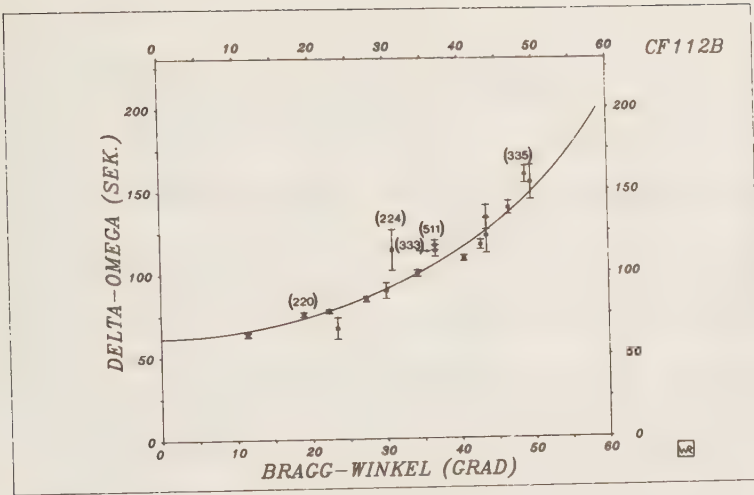


Abb. 5.3:
Die Abbildungen zeigen die Halbwertsbreiten der Reflexprofile des 70- μm^3 -Kristalls, aufgetragen gegen den Bragg-Winkel Ω .
Oben (Abb. 5.3a): bei $\lambda = 1.25 \text{ \AA}$,
Unten (Abb. 5.3b): bei $\lambda = 0.60 \text{ \AA}$.

Der $2.2\text{-}\mu\text{m}^3$ -Kristall

Der bisher kleinste, nach den Methoden der Röntgenstrukturanalyse untersuchte Einkristall war ein $2.0 \times 1.8 \times 0.6\text{ }\mu\text{m}^3$ großer CaF_2 -Kristall (s. Abb. 5.4). Seine Streukraft betrug nur 7.1×10^{12} . Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Streukräfte sind zum Teil mit der des $2.2\text{-}\mu\text{m}^3$ -Kristalls vergleichbar. Dabei ist aber zu beachten, daß die Orientierung der in der Tabelle genannten Kristalle jeweils bei $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ erfolgte, daß also bei der Orientierung, die ja den aufwendigsten Teil der gesamten Messung darstellt, eine um Größenordnungen höhere Streukraft vorlag als beim $2.2\text{-}\mu\text{m}^3$ -Kristall. Gewöhnliche Kristalle für Standard-Strukturanalysen besitzen sogar Streukräfte, die im allgemeinen Werte von $S = 10^{16} - 10^{17}$ annehmen.

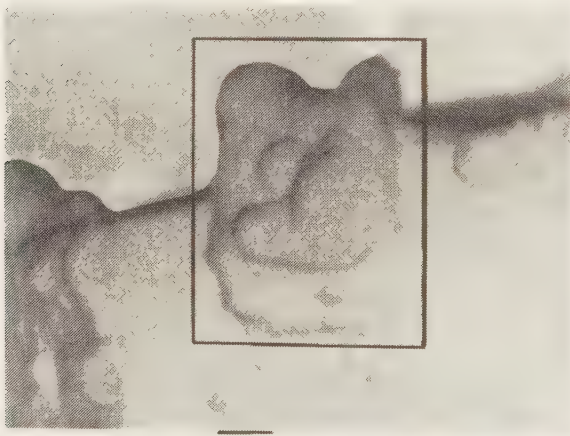


Abb. 5.4:

Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme des kleinsten - nur $2.2\text{ }\mu\text{m}^3$ großen CaF_2 -Einkristalls. Der Maßbalken am unteren Rand entspricht 549 nm . (Die Verunreinigungen stammen vermutlich von Klebstoffresten und von CaF_2 -Pulver).

Verwendete Wellenlänge ($\text{\AA}$):	0.26	0.60	0.72	1.25	1.54
CaF_2 - $750 \mu\text{m}^3$:	11.5		244		2400
CaF_2 - $70 \mu\text{m}^3$:		13.2		122	223
CaF_2 - $2.2 \mu\text{m}^3$:					7.1
Zeolith - $800 \mu\text{m}^3$ ($\lambda = 1.74 \text{\AA}$):					1850

Tabelle 5.2:

Streukräfte $S \times 10^{12}$ verschiedener Mikrokristalle. Die CaF_2 - Kristalle wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht und beschrieben, während der Zeolith - Kristall von Eisenberger et al. (Eis) untersucht wurde.

Die Experimente an diesem Kristall wurden am Strahl A1 der "Cornell High Energy Synchrotron Radiation Source" (CHESS) durchgeführt, die im letzten Kapitel beschrieben ist. Der Kristall war auf einem "Picker" - Vierkreis - Diffraktometer montiert, wo er zunächst optisch nach den im Kapitel "Kristall - Montage" beschriebenen Methoden zentriert wurde.

Ein Hauptproblem bei der Reflexsuche war die hohe Untergrundstrahlung, die die erforderliche Zeit für die Reflexsuche wesentlich beeinflusst. In unserem Experiment lieferte die Luftstreuung den größten Beitrag zum Strahlungsuntergrund. Ein merklicher Beitrag der Glaskapillare und des Klebstoffes konnte nicht festgestellt werden. Obwohl ein Collimator mit nur 0.3 mm Durchmesser verwendet wurde und der Strahlweg in der Luft durch den Einbau zusätzlicher Heliumstrecken auf nur etwa 30 mm verkürzt wurde (Collimator und Primärstrahlfänger waren dabei auf ein Minimalmaß bis zum Kristall herangeführt), konnte der Untergrund nicht unter ca. 3 Ereignisse pro Sekunde und pro Bildelement reduziert werden.

Die Reflexsuche zur Orientierung wurde mit Hilfe eines $30 \times 30 \text{ cm}^2$ großen Flächendetektors der Firma "Multiwire" durchgeführt. Es handelte sich bei dem Gerät um einen Drahtzähler mit einem Auflösungsvermögen von $1 \times 2 \text{ mm}^2$. Der Abstand zwischen den horizontalen und vertikalen Drähten betrug 4 mm. Die maximale Zählrate, die in der gesamten Fläche verarbeitet werden kann, ist nur 40 kHz. Zur weiteren Untergrunderniedrigung wurden daher alle Teile der Detektorfläche, in welchen auf Grund der Bragg-Bedingung keine Reflexe auftreten konnten, mit einer 2 mm starken Aluminiumscheibe abgedeckt. Nur ein 3 cm breiter Kreisring, dessen Radius dem 2θ -Wert der (111) -Reflexe entsprach, blieb frei. Der integrale Untergrund auf der gesamten Detektorfläche konnte dadurch soweit herabgesenkt werden, daß der Zähler noch zuverlässig arbeitete.

Der Detektor wurde mit einem Gemisch aus 90 % Argon und 10 % Kohlendioxid betrieben. Daraus ergab sich eine Nachweiswahrscheinlichkeit von 15 %. Eine höhere Effizienz von 60 % hätte durch Verwendung von Xenon erzielt werden können.

Die zugehörige Software ermöglichte eine interaktive Auswertung der auf dem Bildschirm dargestellten gemessenen Daten. Dabei wurden die Intensitäten in den einzelnen Flächenelementen des Detektors für jeweils 5 Sekunden aufaddiert. Während dieser Zeit wurde der Kristall um 0.25° in Φ gedreht. Das Bild wurde dann nach deutlich über dem Untergrund liegenden Intensitäten inspiziert. Ein typisches Beispiel eines solchen $0.25^\circ - \Phi$ -Scans über einen (111) -äquivalenten Reflex zeigt Abb. 5.5. Man sieht, daß der Reflex erst nach Abzug eines Untergrundes von 20 Ereignissen pro Bildelement zu erkennen ist.

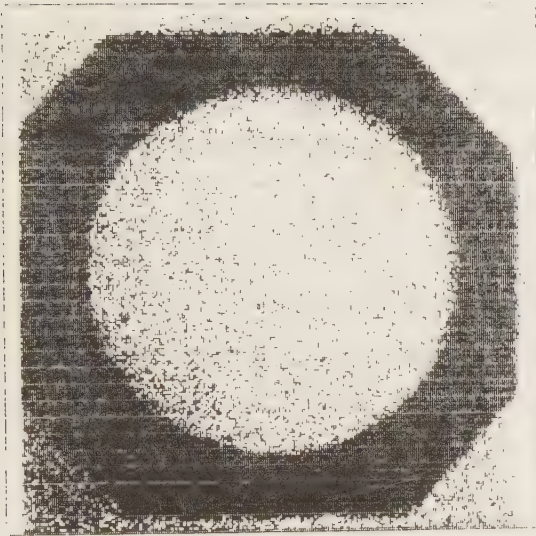


Abb. 5.5:

Bild eines 0.25° - φ -Scans über einen (111)-äquivalenten Reflex mit dem Flächenzähler. Die hellen Bereiche (Mitte und Ecken) waren mit Aluminium-Bleichen von 2 mm Stärke abgedeckt. Die übrigen Bereiche erscheinen aufgrund des hohen Strahlungsuntergrundes stark geschwärzt (oberes Bild). Der Untergrund war bereits so hoch, daß nicht mehr alle Ereignisse registriert werden konnten. Daher erscheint die linke untere Ecke, die zuerst elektronisch ausgelesen wird, dunkler als die diagonal gegenüberliegende Ecke. Erst nachdem ein Untergrund von 20 Ereignissen pro Bildelement abgezogen worden war (unteres Bild), wurde bei genauer Beobachtung ein (111)-äquivalenter Reflex in der linken unteren Ecke erkennbar (Pfeil).



Da bisher noch keine Erfahrungen darüber vorlagen, inwiefern sich bei verschiedenen χ - Werten die am Drahtzähler gefundenen Reflexe später wieder mit dem Zählrohr nachweisen lassen würden, wurde die Reflexsuche nicht bereits nach zwei Reflexen beendet, sondern es wurde nach insgesamt fünf (1 1 1)-äquivalenten Reflexen gesucht, die innerhalb von zwölf Stunden gefunden waren. Damit schien die Reproduzierbarkeit der mittels des Flächendetektors aufgestellten Orientierungsmatrix auch mit dem Zählrohr ausreichend sichergestellt. Die Zählraten während der fünf Sekunden langen Φ - Scans betrugen typisch um 50 Ereignisse pro Bildelement gegenüber einem mittleren Untergrund von etwa 15 Ereignissen während dieser Zeit.

Aus diesen fünf Reflexen wurde eine Orientierungsmatrix berechnet und anschließend eine Datensammlung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde der Flächenzähler abgebaut und ein gewöhnlicher Szintillationszähler installiert. Zur Intensitätsmessung wurden Ω - Scans über 0.7° ausgeführt, die in jeweils 101 (nicht äquidistante) Meßpunkte unterteilt waren. Während der knapp 9 Stunden, die nach den Umbauarbeiten und nach der Matrixverfeinerung noch an Meßzeit zur Verfügung standen, konnten auf diese Weise 84 Reflexe gemessen werden. Der Intensitätsverlust des Primärstrahls im Laufe jeder Füllung wurde in einer Ionisationskammer mitgemessen und die gemessenen Reflexintensitäten entsprechend korrigiert. Als maximale Zählrate wurden bei einem (2 2 0) - Reflex 3600 Ereignisse pro Sekunde gemessen.

Von den 84 gemessenen Reflexen waren 57 für die Datenverfeinerung verwendbar. Sie wurden zu 9 Gruppen nicht äquivalenter Reflexe gemittelt. Bis zu einem Wert von $\sin \Theta / \lambda = 0.45$ sind damit alle nicht äquivalenten Reflexe gemessen worden. Die Messung höher indizierter Reflexe hätte einen größeren Umbau am Experiment mit nachfolgenden Justierarbeiten erfordert, da sonst der Ω - Kreis des

Diffraktometers bei größeren Winkeln mit der Halterung des Collimators kollidiert wäre. Ein solcher Umbau war in der zur Verfügung stehenden Strahlzeit nicht durchführbar. Wir haben uns daher auf die Messung der Reflexe bis $\sin \Theta/\lambda = 0.45$ beschränkt. Dieser Wert ist sicherlich ausreichend, um die Möglichkeiten der Mikrokristall - Untersuchungen prinzipiell aufzuzeigen.

Typische Reflexprofile zeigt die Abb. 5.6. Die Halbwertsbreite beträgt ungefähr 0.05° . Neben symmetrischen Profilen, wie man es oben in der Abbildung sieht, treten auch asymmetrische Reflexprofile, wie unten gezeigt, auf. Möglicherweise weicht die Mosaikverteilung des Kristalls stark von der isotropen Verteilung ab, weil er aus nur wenigen Mosaikblöcken besteht.

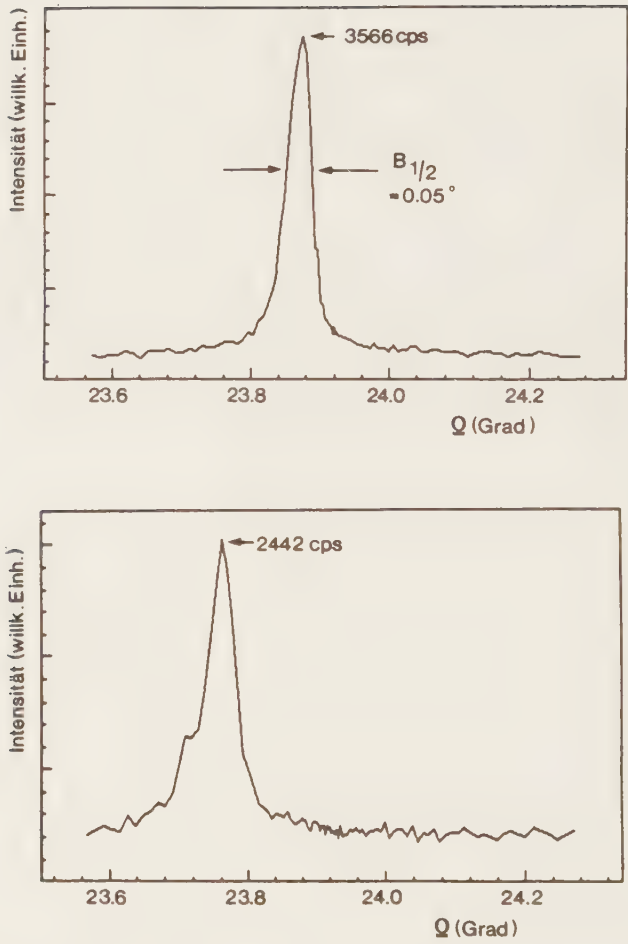


Abb. 5.6:

Typische Reflexprofile des $2.2 \mu\text{m}^3$ -Kristalls: Oben: (2 2 0)-Reflex; Unten: (2 0 2)-Reflex

Der interne R - Wert $R(i)$ eines Datensatzes ist definiert als

$$R(i) = \sum |I_{mn} - I_m| / \sum I_{mn} . \quad (5.4)$$

Dabei sind I_{mn} und I_m die gemessenen Intensitäten der einzelnen Reflexe bzw. die über symmetrisch äquivalente Reflexe gemittelten Intensitäten.

Für den gemessenen Datensatz wurde ein interner R - Wert von $R(i) = 0.16$ errechnet.

Die 9 gemittelten Reflexintensitäten wurden für Strukturverfeinerungen herangezogen. Dabei wurden neben dem Skalenfaktor die beiden isotropen Temperaturkoeffizienten von Ca^{++} und F^- nach Struktur Faktoren F_{hkl} verfeinert. Die Gewichte wurden aus der Zählstatistik ermittelt. Der ungewichtete ($R(u)$) und der gewichtete R - Wert ($R(w)$) der Verfeinerung ergab sich zu

$$\begin{aligned} R(u) &= \sum |\Delta F| / \sum F = 0.063 \\ R(w) &= (\sum w \cdot \Delta F^2 / \sum w \cdot F^2)^{1/2} = 0.049 . \end{aligned} \quad (5.5)$$

Wie wir aus der Kristallgröße erwartet hatten, waren die Daten völlig frei von Extinktionseffekten. Dies zeigte sich bei der Verfeinerung der Extinktionsparameter, die schnell gegen Null konvergierten.

Die Verfeinerung der Temperaturkoeffizienten B ergab überraschend große Werte von $B = 1.5(5) \text{ \AA}^2$ für Ca^{++} und $B = 2.6(8) \text{ \AA}^2$ für F^- .

Aus Abb. 5.7. entnimmt man die Werte für bisher gemessene Temperaturkoeffizienten in CaF_2 sowie deren theoretische Werte von Elcombe und Prior (Elc).

Wenn man bei der Verfeinerung von den theoretischen Werten aus der letzten Spalte der Abb. 5.7 ausging und sie festhielt, so daß nur der Skalenfaktor verfeinert wurde, dann verdoppelten sich die R - Werte.

Diese Effekte waren im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie nicht erklärbar. Um Aussagen machen zu können, ob die Daten von systematischen Fehlern beeinflusst sind, oder ob tatsächlich höhere Temperaturfaktoren vorliegen, wären Reflexintensitäten bei höheren Werten von $\sin\Theta / \lambda$ notwendig. Derartige Daten wurden von diesem Kristall jedoch nicht gemessen.

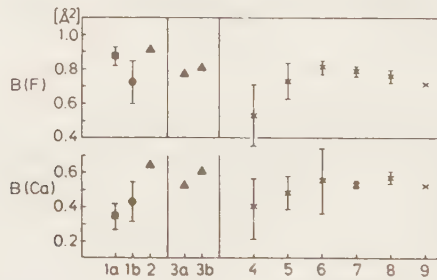


Abb. 5.7:

Isotrope Temperaturkoeffizienten in CaF_2 aus verfeinerten Einkristalldaten (Nr. 1-8) und aus theoretischen Rechnungen (Nr. 9) von Elcombe und Pryor (Elc). Die Abbildung ist aus (Bac1) entnommen.

6. Ausblicke für zukünftige Experimente mit Mikrokristallen

Bei unserem Experiment mit dem $2.2 \mu\text{m}^3$ - Kristall (Rie3) mußte die Reflexsuche weitgehend manuell durchgeführt werden. Die Φ - Scans wurden "per Hand" gestartet und entsprechend wurden auch die Daten ausgewertet. Wir mußten daher einen relativ großen Scan - Bereich von $\Delta\Phi = 0.25^\circ$ wählen, obwohl die Reflexbreite nur um 0.05° betrug. Bei optimalen Scan - Bereichen und schneller Datenanalyse, beides vollautomatisch computergesteuert, könnte der Strahlungsuntergrund in den einzelnen Bildelementen um einen Faktor fünf; durch die Vermeidung von Luftstreuung um eine weitere Größenordnung reduziert werden. Daraus folgt, daß die untersuchbaren Kristallvolumina um ein bis zwei Größenordnungen kleiner werden könnten als bisher.

Die Kristallmontage, so wie sie in Kapitel 4 beschrieben wurde, ist noch bei Abmessungen bis hinunter zu etwa $0.5 \mu\text{m}$ anwendbar, wenn bei der Betrachtung im Mikroskop blaues Licht verwendet wird. Solche Kristalle erscheinen dann allerdings nur noch als unscharfer Fleck. Ihre Form und exakte Größe kann nur noch mit dem Rasterelektronenmikroskop bestimmt werden.

Die bisherigen Experimente haben damit bestätigt, daß es möglich sein wird, Kristalle mit Volumina weit unter $1 \mu\text{m}^3$ und daher mit kleinsten Abmessungen, die kleiner sind als die Extinktionslänge, mit Methoden der Einkristall - Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen.

Im folgenden Kapitel soll versucht werden, den Entwurf eines Meßplatzes zu diskutieren, der für Experimente mit solchen Mikrokristallen konzipiert ist. Insbesondere sollen die Anforderungen an den verfügbaren Röntgenstrahl, an das Diffraktometer und an die Detektoren diskutiert werden. Abb. 6.1 zeigt die Skizze eines möglichen solchen Mikrokristall - Meßplatzes mit den im folgenden vorgestellten Details.

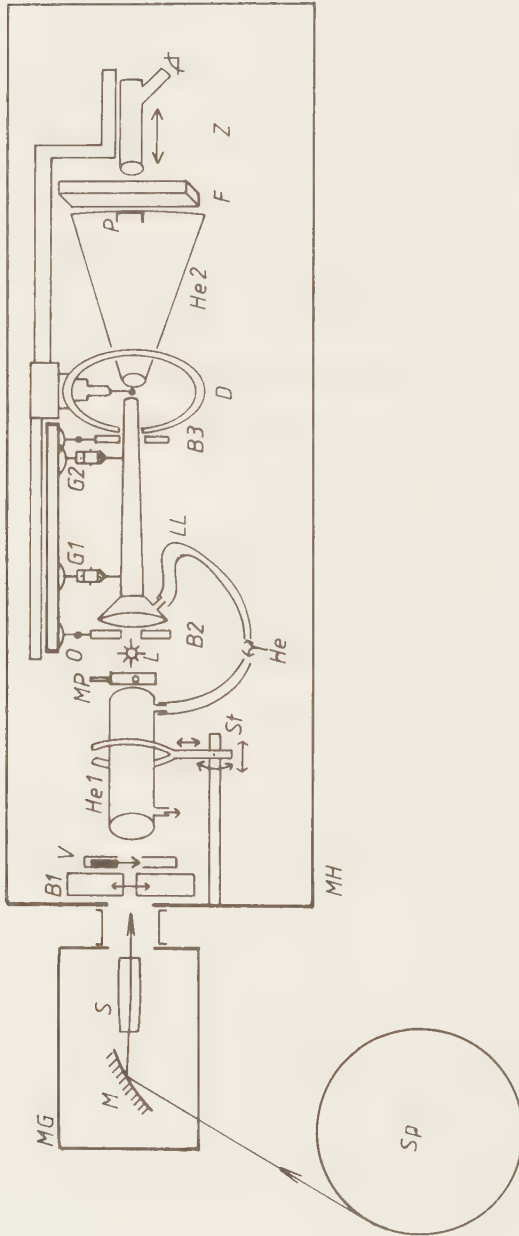


Abb. 6.1:

Aufbau eines möglichen Mikrokristall-Meßplatzes: Sp: Speicher; MG: Monochromator-Gehäuse; M: gekrümmter Monochromator; S: Spiegel; MH: Meßhütte; B1, B2, B3: Blenden; V: schneller Strahlverschluss; He1: Helium- bzw. Vakuumstrecke; He2: konische Helium- bzw. Vakuumkammer, mit Beilyllium- oder Kaptonfenster abgeschlossen; He: Heliumzufuhr bzw. Vakuumpumpe; St: verstellbares Stativ zur groben Positionierung der Helium- bzw. Vakuumstrecke; LL: inverser Lichtleiter; G1, G2: Goniometerköpfe zur Justage der inversen Lichtleiters; O: optische Bank (auf gemeinsamer Halterung für das Diffraktometer); D: Vierkreis-Diffraktometer; P: Primärstrahl-fänger; F: Flächenzähler; Z: Zählrohr bzw. Zentrierfernrohr auf dem 20-Arm des Diffraktometers (so montiert, daß es nahe an den Kristall herangefahren werden kann; L: Lichtquelle, z.B. Lichtleiterlampe (nur für die Probenzentrierung; kann beim Messen entfernt werden); MP: Monitor/Polarimeter.

Strahlquelle

Aufgrund der unterschiedlichen Nebenbedingungen ist es erforderlich, zwischen einem Aufbau für die Kristall-Orientierung und einem Aufbau für die eigentlichen Messungen, dh. für die Datensammlung und für die Reflexanalyse zu unterscheiden.

Die Strahlintensität am Kristallort sollte in beiden Fällen so hoch wie möglich sein. Während aber für die Reflexanalyse nahezu parallele Strahlung (Divergenz $< 10''$) benötigt wird, können für die Datensammlung Divergenzen von einigen mrad ohne weiteres in Kauf genommen werden. Bei der Reflexsuche sind solche Divergenzen sogar wünschenswert, sofern sie die Reflexe größer und stärker erscheinen lassen. Außer bei der Reflexanalyse kann (und sollte) daher mit einem gekrümmten Monochromator und/oder mit Spiegeln der Strahl eines starken Wigglers oder Undulators auf den Kristall fokussiert werden. Die dadurch mögliche Intensitätserhöhung gegenüber einem nicht fokussierten Strahl ist abhängig von den horizontalen und vertikalen Abstrahlwinkeln der Quelle und von der Akzeptanz und dem Abbildungsverhältnis der Spiegel. Sie kann Größenordnungen um 10^5 erreichen.

Eine feste Wellenlänge wäre für die Kristallorientierung ausreichend. Ein Undulator wäre daher die ideale Strahlungsquelle für einen solchen Meßplatz. Die Wellenlänge sollte dabei um ca. $1.5 \text{ \AA}$ betragen. Dies wäre bei "normalen" Kristallen ein guter Kompromiß zwischen maximaler Streukraft und der Zahl der möglichen im Detektorbereich liegenden Reflexe. Für Datensammlungen wäre allerdings - gerade für extinktionsfreie Messungen oder für Messungen in der Nähe von Absorptionskanten - eine kontinuierlich veränderbare Wellenlänge im Bereich $0.2 \text{ \AA} < \lambda < 2.0 \text{ \AA}$ wünschenswert. Das würde voraussetzen, daß der Meßplatz nicht von einem Undulator, der nur ein diskretes Wellenlängenspektrum

erzeugt, sondern von einem Wiggler mit Strahlung versorgt wird. Sollte jedoch an einem speziellen Mikrokristall-Meßplatz nur die feste Wellenlänge eines Undulators, der bekanntlich eine höhere Intensität bei wohldefinierten Wellenlängen liefert, zur Verfügung stehen, so kann für solche Messungen eventuell auch auf einen anderen Platz ausgewichen werden, falls die Mobilität des Diffraktometers dies gestattet. Dies soll weiter unten noch ausführlicher diskutiert werden.

Strahlführung – Inverse Lichtleiter

Eine weitere Intensitätserhöhung könnte durch den Einsatz sogenannter inverser Lichtleiter erzielt werden. Man versteht darunter eine Röhre, an dessen Innenwand ein Röntgenstrahl ähnlich dem Lichtstrahl in einem Glasfaser-Lichtleiter – allerdings am dichteren Medium – ein- oder mehrmals total reflektiert und so zur Probe geführt wird. Wegen der geringen Oberflächen-Rauhigkeit werden für solche inverse Lichtleiter Glasröhren verwendet. Durch entsprechende Wahl der Geometrieparameter lassen sich dabei die Intensität und die Divergenz der Strahlung in weiten Bereichen steuern. Besonders vielfältige Möglichkeiten bieten dabei konisch verlaufende Lichtleiter.

Die Idee, Röntgenstrahlen durch Totalreflektionen zu leiten, um dadurch eine höhere Flußdichte oder eine geringere Divergenz am Probenort zu erhalten, war bereits vor ca. 40 Jahren bekannt: Im Jahr 1949 bauten Lely und Rijssel verschiedene inverse Lichtleiter aus jeweils zwei um wenige Winkelminuten gegeneinander geneigten Glasplatten (Lel). Damit erhielt er einen Röntgenstrahl, der am Probenort etwa die 3 – 5 – fache Flußdichte aufwies wie ohne Lichtleiter. Die Divergenz betrug nur $4' - 5'$.

Etwa zur gleichen Zeit arbeitete Fischer mit zylinderförmigen inversen Lichtleitern aus schwerem Bleiglas (Fis). Durch den hohen Totalreflektionswinkel konnte er damit eine sehr hohe Intensität auf eine Pulverprobe konzentrieren. Für einen konischen inversen Lichtleiter, dessen Querschnitt in Strahlrichtung zunimmt, erklären Nozaki und Nakazawa (Noz) den geometrischen Zusammenhang zwischen den Abmessungen des Lichtleiters und der Intensitätsverteilung im Strahl. Im Vergleich zu einer fokussierenden Optik aus gekrümmten Monochromatoren und Spiegeln ist ein solcher inverser Lichtleiter einfach zu justieren: Zwei Goniometerköpfe würden ausreichen, ihn in Position und Richtung genau im Strahl zu zentrieren. Die richtige Lage kann mit dem gleichen Zentrierfernrohr kontrolliert werden, mit dem auch der Kristall justiert wird. Innerhalb weniger Winkelminuten darf der Lichtleiter auch gebogen werden, um z.B. den Röntgenstrahl genau parallel zur Diffraktometer - Achse einzustellen. Die einfache Herstellbarkeit und der geringe Preis sind weitere Argumente, die für den Einsatz von inversen Lichtleitern sprechen.

Seine ganzen Vorteile und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten kann zwar ein inverser Lichtleiter nur in Verbindung mit konventionellen Röntgenquellen bieten. Aber auch am Synchrotron ist in besonderen Fällen der Einsatz konischer, in Strahlrichtung enger werdender Lichtleiter (Röntgentrichter) zur Intensitätserhöhung denkbar. Allerdings muß man sich dabei im klaren sein, daß die sehr gute Divergenz der Synchrotronstrahlung dabei grundsätzlich verloren geht. Die folgende Abschätzung soll den möglichen Gewinn an Flußdichte bei der Verwendung eines solchen sich verjüngenden Lichtleiters demonstrieren. Dabei wird die einfallende Synchrotronstrahlung als nahezu parallel und der Lichtleiter als ideal kegelförmig betrachtet. Insbesondere wird bei der Abschätzung zunächst von einem Reflektionsgrad von 100% ausgegangen. Unter realen Bedingungen wird wohl die Intensität nur etwa die Hälfte des abgeschätzten Wertes erreichen. Das geht z.B. aus dem Bericht von Nakazawa (Nak) hervor.

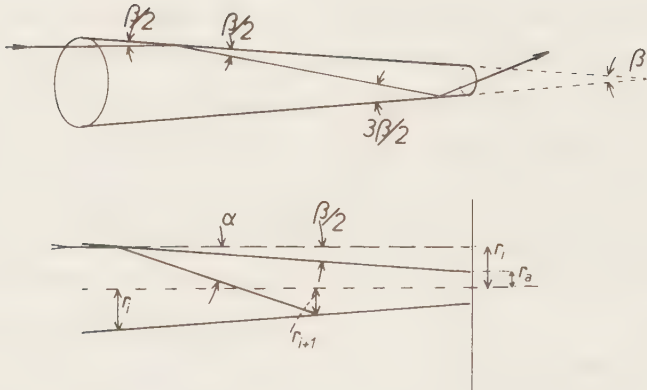


Abb. 6.2:

Zur Erläuterung des Strahlengangs und der Geometrie-Überlegungen in konischen inversen Lichtleitern. Oben: Der Strahl verläuft nach jeder Reflektion um den Winkel β steiler. Unten: Der Strahldurchmesser zwischen zwei Reflektionen verringert sich um den Faktor $((2\alpha - \beta) / (2\alpha + \beta))$.

Bei jeder Reflektion an der Innenwand des inversen Lichtleiters vergrößert sich der Winkel α zwischen einem Röntgenstrahl und der ursprünglichen Strahlachse um den Öffnungswinkel β , den die Wände des Lichtleiters miteinander einschließen. Bei der $n = ([\varepsilon / \beta] + 1)$ - ten Reflektion ($[x]$ bedeutet hier die größte ganze Zahl, die kleiner oder gleich x ist) ist der Grenzwinkel ε für die Totalreflektion überschritten und der Strahl wird nicht mehr reflektiert. Daher kann ein einfallender Röntgenstrahl nur so stark verdichtet werden, solange nicht mehr als $n = ([\varepsilon / \beta] - 1)$ Reflektionen notwendig sind. Wie man sich anhand elementarerer winkelgeometrischer Überlegungen vor Augen führen kann (Abb. 6.2), gilt für kleine Winkel α , daß sich der Strahldurchmesser zwischen zwei Reflektionen um den Faktor $(2\alpha - \beta) / (2\alpha + \beta)$ verringert. Nach n Reflektionen besitzt daher ein ursprünglich paralleler Strahl mit dem Durchmesser d_0 den neuen Durchmesser

$$d_n = d_0 \cdot \prod_{i=1}^n (2 \cdot i \beta - \beta) / (2 \cdot i \beta + \beta) = d_0 / (2n+1). \quad (6.1)$$

Damit erhöht sich die Flußdichte nach n Reflektionen um den Faktor $(2n+1)^2$. Nachdem der Winkel der Totalreflektion erreicht ist, wurde sie also um den Faktor $(2 \cdot [\epsilon/\beta] + 1)^2$ verstärkt. Die Strahldivergenz beträgt dann $D = (2\epsilon + \beta)$. Da ϵ im allgemeinen sehr große Werte annimmt (z.B. $\epsilon = 15'$ für Pyrex-Glas bei Cu-K α -Wellenlänge), würde ein so verdichteter Strahl für die meisten Anforderungen eine zu hohe Divergenz aufweisen. Fordert man daher zusätzlich eine maximal zulässige Divergenz $D_0 < (2\epsilon + \beta)$, so zeigt die gleiche Überlegung, daß eine Verstärkung der Flußdichte um maximal $(2 \cdot [D_0/\beta] + 1)^2$ möglich ist. Zusammenfassend gelten daher folgende Gleichungen:

Zahl der Reflektionen:	$n \approx D_0/\beta = 1/2 (r_i/r_a)$
Divergenz nach Verlassen des Rohres:	$D = n \cdot \beta$
Flußdichte - Gewinn:	$G = F_a/F_i = (r_i/r_a)^2. \quad (6.2)$

Aus diesen Überlegungen sollte man zunächst einmal schließen, daß ein inverser Lichtleiter für Synchrotronstrahlung bei einer möglichst großen Länge einen möglichst kleinen Öffnungswinkel β aufweisen sollte. Das stößt natürlich auf Grenzen bei der Herstellbarkeit und bei der Stabilität. Da aber erstens der Reflektionsgrad τ realer Oberflächen von 1.0 verschieden ist, und da zweitens auch die Synchrotronstrahlung eine von Null verschiedene natürliche Divergenz η ($\eta \approx 10''$) besitzt, wäre eine Reflektionszahl von $n > 1 / (1 - \tau)$ ohnehin ebenso unzweckmäßig wie ein Öffnungswinkel $\beta < \eta$. Die maximal zulässige Divergenz D_0 sollte nicht wesentlich größer sein als die erwartete Reflexbreite der zu untersuchenden Kristalle. Läßt man beispielsweise eine maximale Divergenz $D_0 = 5'$ zu, so empfiehlt es sich, bei einem Öffnungswinkel β um $1'$ höchstens 5 Reflektionen auszunützen. Mit einem 60 cm langen Lichtleiter, der den Strahl von 200 μm auf 20 μm verdichtet, könnte man dann die Flußdichte theoretisch

etwa um den Faktor 100 erhöhen.

Selbstverständlich kann ein inverser Lichtleiter am Synchrotron auch in Verbindung mit einer fokussierenden Röntgenoptik eingesetzt werden. Der Trichter wird in diesem Fall unmittelbar hinter dem Bild der Quelle angeordnet. Seine Eintrittsöffnung sollte in der Größenordnung des Strahlquerschnitts liegen.

Die Divergenz D_i des einfallenden Strahls muß in diesem Fall mit berücksichtigt werden. Analog zu den obigen Überlegungen gilt hier:

Zahl der Reflektionen:

$$n \approx 1/2 \cdot (r_i/r_a \cdot 2(D_i/\beta + 1) - 1) - D_i/\beta$$

Divergenz nach Verlassen des Rohres:

$$D = D_i + n \cdot \beta$$

$$\text{Flußdichte - Gewinn: } G = F_a/F_i = (r_i/r_a)^2 . \quad (6.3)$$

Mit dem oben vorgeschlagenen Trichter, der hier eine (theoretische) Flußdichte - Erhöhung um den Faktor 100 bringt, würde man also bei einer Divergenz des fokussierten einfallenden Strahls von beispielsweise 2' am Ende des Lichtleiters 25' Strahldivergenz erhalten. Ein etwas kürzeres Rohr, z.B. 50 cm lang mit dem gleichen Öffnungswinkel $\beta = 1'$ und den Durchmessern 200 μm am Eingang und 50 μm am Ausgang, dagegen würde den Strahl um den Faktor 16 verdichten bei einer Divergenz von ca. 10'.

Strahlführung - Vermeidung von Untergrundstrahlung

Der Strahl müßte zur Vermeidung von Absorptionsverlusten und besonders zur Vermeidung von Untergrundstrahlung infolge von Luftstreuung so weit wie möglich im Vakuum geführt werden. Wo dies nicht, oder nur unter unverhältnismäßig hohem Aufwand möglich ist, muß in Helium-Atmosphäre gearbeitet werden. Es bieten sich im wesentlichen drei Möglichkeiten an:

1. Einbau des gesamten Diffraktometers in einen Vakuum-Tank. Ein Vakuum von ca. 0.1 Torr wäre ausreichend. Damit wäre gewährleistet, daß wirklich der gesamte Strahlengang frei von Luft ist. Außerdem ist nur ein einziges zusätzliches Fenster zwischen dem Vakuum des Strahlrohres und dem des Tankes erforderlich. Beim Kristallwechsel oder bei sonstigen Arbeiten am Diffraktometer müßte allerdings jedesmal neu belüftet und wieder evakuiert werden. Bei häufigem Kristallwechsel oder Umbauarbeiten wäre dies mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden. Darüberhinaus wird durch den Tank unter Umständen die vielseitige Verwendbarkeit (z.B. Einbau eines Kryostaten oder einer Kristall-Heizung) eingeschränkt. Insbesondere müssen auch die statischen und baulichen Maßnahmen, die ein solcher Tank erfordert, bedacht werden.
2. Einbau des gesamten Diffraktometers in einen Helium-Tank. Diese Lösung wäre leichter zu realisieren, da die hohe mechanische Belastung des Tankes durch den äußeren Luftdruck, wie sie bei einem Vakuumtank auftreten würde, entfällt. Allerdings sind auch hier die bereits oben genannten Nachteile bei häufigem Kristallwechsel und bezüglich der Einschränkung der vielseitigen Verwendbarkeit in Kauf zu nehmen.

3. Einblasen von Helium durch den Collimator, der den Strahl bis sehr nahe an den Kristall hinführen sollte. Unmittelbar hinter dem Kristall sollte sich dann eine konische Heliumkammer befinden, die bis hin zum Detektor reicht, und die auch den Primärstrahlfänger enthält. Sämtliche Teile des Diffraktometers wären dann jederzeit frei zugänglich. Heizen und Kühlen des Kristalls wären möglich, falls dies mit Helium geschieht.

Prinzipiell könnte man auch einen inversen Lichtleiter anstelle eines Collimators verwenden und mit Helium durchströmen. Dadurch würde man die zusätzliche Intensitätsverstärkung durch den Lichtleiter nutzen. Er sollte zu diesem Zweck am Strahleingang eine trichterförmige Erweiterung aufweisen, die mit einem Stutzen versehen ist, durch den Helium eingeblasen werden kann. Ein Krypton- oder Beryllium-Fenster verhindert, daß das Helium durch die weite Öffnung des Trichters austritt. Durch eine vor dem Lichtleiter befindliche Blende soll verhindert werden, daß die Strahlung auf den Rand des Trichters trifft.

Bei dieser Methode ist allerdings nicht gewährleistet, daß sich der Strahl überall in einer Heliumatmosphäre befindet. Außerdem sind hier mehrere Beryllium-Fenster erforderlich, die insgesamt die Strahlintensität doch merklich abschwächen würden.

Erfahrungsgemäß reagiert der Kristall auf der dünnen Kapillare sehr empfindlich gegen Luft- (bzw. Helium-) Bewegungen. Der ständige Heliumfluß könnte daher zu so starken Schwingungen des Kristallhalters führen, daß keine brauchbare Orientierung mehr möglich wäre. Der bei dieser Methode notwendige geringe Abstand zwischen dem Kristall und dem Collimator bzw. dem Primärstrahlfänger könnte unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen die Bewegungsfreiheit des Goniometerkopfes beeinträchtigen. Dies gilt besonders bei der Verwendung zusätzlicher Apparaturen, wie z.B. einer Hochdruckzelle oder eines Kryostaten. Schließlich sollte auch

der Preis des bei den beiden zuletzt genannten Verfahren ständig verbrauchten Heliums bedacht werden.

Eine Abwägung der Vor- und Nachteile zeigt wohl, daß der größere Aufwand zu rechtfertigen sein wird, sowohl einen austauschbaren Vakuumtank um das gesamte Diffraktometer zu konstruieren als auch einen mit Helium durchströmbaren Collimator mit den zugehörigen Heliumstrecken. Dabei sollten aber bereits Erweiterungsmöglichkeiten für spätere Experimente vorgesehen werden, wie z.B. Flansche und Durchführungen für Heizung und Kryostaten am Tank. Damit wäre die notwendige Vielseitigkeit eines Mikrokristallmeßplatzes mit Sicherheit gewährleistet.

Bei ersten Versuchen mit neuen Kristallen, wo häufige Kristall-Wechsel und andere Umbauten stattfinden, würde man dann zunächst ohne Heliumtank arbeiten, um keine unnötige Meßzeit für das häufige Belüften und Evakuieren zu verlieren. Für spätere Messungen, bei denen keine Änderungen am Versuchsaufbau und am Kristall mehr vorgenommen werden müssen, kann dann vollständig im Vakuum gearbeitet werden.

Diffraktometer - Kristalljustage

Als Diffraktometer würde prinzipiell eine 90° -Eulerwiege für die Reflexsuche ausreichen. Für Datensammlungen und Profilanalysen wäre jedoch ein Vierkreisdiffraktometer (selbstverständlich mit vertikaler Diffraktionsebene) unentbehrlich. Es sollte auf einem stabilen Tisch montiert sein, der über sechs Schrittmotoren in je drei Translations- und Rotationsrichtungen justiert werden kann. Auf dem gleichen Tisch müßten auch die letzten Elemente des Strahlführungssystems justierbar montiert werden.

Im einzelnen sind das:

- der Collimator
- der Primärstrahlfänger
- ein Strahlmonitor (z.B. eine kleine Ionisationskammer, die sich zwischen Kristall und Collimator oder zwischen Kristall und Primärstrahlfänger befindet).
- ein Polarimeter
- ein Strahlverschluß, der während des Fahrens der Diffraktometermotoren geschlossen werden kann, um den Kristall, den Klebstoff und den Kristallhalter nicht unnötig der Strahlung auszusetzen.

Diese Elemente müssen sehr genau justiert werden können und dürfen auch bei größeren Erschütterungen, die an solchen Meßplätzen nicht vermeidbar sind, ihre gegenseitigen Positionen nicht ändern. Sie sollten daher jeweils auf Schlitten oder auf Goniometerköpfen montiert sein, die fest mit dem Diffraktometer verbunden sind. Zusätzlich wird ein schwingungsgedämpfter Aufbau erforderlich sein.

Für die Justage des Kristalls muß ein Fernrohr erfahrungsgemäß so angebracht sein, daß damit nicht nur die exakte Position des Kristalls im Zentrum des Diffraktometers, sondern auch auf der Achse des Röntgenstrahls überprüft werden kann. Ideal wäre dafür, wenn man direkt durch den Collimator auf den Kristall blicken könnte. Dazu müßte ein Spiegel, der während des Diffraktometer-Betriebs herausgeklappt bleibt, so montiert sein, daß er das vom Kristall durch den Collimator strahlende Licht aus dem Röntgen-Strahlengang heraus in ein Einstellfernrohr hinein reflektiert. Das wesentliche Problem dabei ist, daß der Spiegel exakt und reproduzierbar justiert sein muß, um wirklich den dünnen

Lichtstrahl aus dem Collimator in das Fernrohr zu lenken. Der Aufwand für das Justieren des Spiegels und des Fernrohrs käme damit etwa dem beim Einstellen eines Monochromators gleich. Die geringe Lichtausbeute, die durch den dünnen Collimator das Fernrohr erreicht, macht außerdem das richtige Erkennen des Kristalls fast unmöglich.

Einfacher wird es, wenn man den Kristall durch den Collimator beleuchtet und mit dem Fernrohr aus der Richtung des Primärstrahlfängers betrachtet. Da hier eine relativ große, diffus abstrahlende Lichtquelle verwendet werden kann, ist der Aufwand für deren Positionierung wesentlich geringer.

Detektor

Zum Nachweis der reflektierten Strahlung haben sich flächenempfindliche Detektoren als unentbehrlich erwiesen. Von der Verwendung von Halbleiterzählern ist wegen des relativ hohen Dunkelstromes abzuraten. Außerdem bieten solche Zähler i.a. nur eine kleine aktive Fläche. Dagegen wurden mit Drahtzählern bisher sehr gute Ergebnisse erzielt. Ihr intrinsischer Untergrund ist sehr gering. Die relativ niedrige maximal verarbeitbare Zählrate macht sie besonders für die Messung der ohnehin relativ schwachen Reflexintensitäten geeignet. Ein solcher Zähler müßte so ausgelegt sein, daß seine Ortsempfindlichkeit etwa den Abmessungen eines erwarteten Reflexes entspricht. Bei einem Abstand von 200 mm zwischen Kristall und Detektor und einer Strahldivergenz von 1 mrad (die Kristallabmessungen sind dabei vernachlässigbar) entspräche dem eine Bildelementgröße von 200 μm .

Zur Vermeidung von Strahlungsuntergrund, der den Zähler insgesamt zum Überlaufen bringen könnte, werden diejenigen Flächen des Detektors, wo keine Reflexe erwartet werden können, abgedeckt. Sind z.B. aus Pulveraufnahmen die 2θ -Werte starker Reflexe bekannt, so läßt man am Detektorfenster nur einen

schmalen Kreisring offen, dessen Radius einem solchem 2Θ - Wert (einschließlich einer Toleranz von ca. $\pm 1/2^\circ$) entspricht.

Besonders bei hohen 2Θ - Werten fällt der Strahl nicht mehr senkrecht durch die Detektoroberfläche ein, sondern er verläuft schräg durch den Detektor, wodurch er ein Signal in mehreren radial benachbarten Bildelementen erzeugt. Als "Bild" eines Reflexes erscheint daher ein in radialer Richtung laufender Streifen. Das gilt auch bei Flächendetektoren mit gekrümmtem Eintrittsfenster, wenn der Krümmungsradius nicht exakt mit dem Abstand zwischen Kristall und Detektor übereinstimmt, was bei der Suche nach Reflexen mit hohen 2Θ - Werten häufig der Fall sein wird, da hierfür ein sehr kurzer Kristall - Detektor - Abstand erforderlich ist. Die Auswertung der einzelnen Bilder für die Reflexsuche sollte daher softwaremäßig so gesteuert werden, daß die Meßwerte aller Bildelemente mit gleichem χ - Wert (d.h. in radialer Richtung) aufaddiert werden. Anschließend kann überprüft werden, ob und gegebenenfalls bei welchem χ - Wert eine deutliche Erhöhung gegenüber dem Untergrund auftritt. Nach einer erneuten ϕ - Drehung im gleichen Bereich kann dann diese Position als Reflex verifiziert oder aber auch verworfen werden.

Mögliche Experimente

Für einen Meßplatz, der den o.g. Anforderungen genügen soll, würde man eine Photonenflußdichte von 10^{13} Phot. / ($\text{sec} \cdot \mu\text{m}^2$) in einem 80 eV breiten Energieband fordern. Das wäre das 10^6 - fache des am Strahl A1 bei CHESS vorhandenen Flusses. Das legt den Schluß nahe, daß auch das Volumen eines dort untersuchbaren Kristalls um diesen Faktor kleiner sein würde. Die Kristallgröße könnte damit auf $2 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^3 = (0.013 \mu\text{m})^3$ reduziert werden. Eine ähnliche Abschätzung findet man im sogenannten "Roten Buch" der ESRF (Eur) im Kapitel über "High Flux Instruments", wo für zukünftige Experimente die Messung an einem $(0.02 \mu\text{m})^3$ - Kristall für durchführbar gehalten wird.

Voraussagen über die Möglichkeit von Untersuchungen an derart kleinen Kristallen erscheinen aber zunächst noch zu optimistisch. Zum einen wurde bei all diesen Abschätzungen nicht berücksichtigt, daß der Strahlungsuntergrund ebenfalls stark anwächst. Insbesondere wird sich dann die vom Befestigungsmaterial (Klebstoff, Glaskapillare o.ä.), deren Volumina das des Kristalls um viele Größenordnungen übersteigt, gestreute Röntgenstrahlung deutlich bemerkbar machen (Dieser Anteil lieferte bei den bisherigen Experimenten noch keinen bedeutenden Beitrag zur Untergrundstrahlung). Zum anderen ist das Problem der Präparation von Einkristallen, deren lineare Abmessungen deutlich kleiner sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, bisher noch nicht gelöst.

Durch die Entwicklung neuartiger Präparationsmaterialien und -methoden dürfte die Untersuchung von Einkristallen im Größenbereich um $(0.1 \mu\text{m})^3$ in nächster Zukunft möglich sein. Zu einem Fortschritt in diese Richtung könnte der Einsatz moderner Bildverarbeitungssysteme zusammen mit einem hochauflösenden Mikroskop führen.

Kontrasterhöhung und Rauschunterdrückung, die standardmäßig mit fast jedem Bildverarbeitungssystem angeboten werden, könnten dabei ebenso Verwendung finden, wie eine unter Umständen neu zu entwickelnde Interferenz - Erkennungs - Routine. Eine solche Routine könnte mittels fertig angebotener Bild - Überlagerungs - Programme mehrere Einzelbilder eines Kristalls vergleichen, die durch Licht unterschiedlicher Wellenlängen erzeugt wurden. Die Unterschiede in den Grauwert - Gradienten würden Rückschlüsse auf die Einflüsse der Lichtbeugung zulassen. Damit wäre eine genauere Bestimmung von Form und Größe der Kristalle im Bereich von wenigen tausend Å möglich.

Bei derart kleinen Kristallen mit nur wenigen hundert Gitterkonstanten in einer Raumrichtung erreicht die interferenzbedingte Breite der Bragg - Reflexe (Wöl2) Werte im Bereich von Winkelminuten. Sie wird damit mit der natürlichen Reflexbreite realer Mosaikkristalle vergleichbar, ja sogar größer. Mit der scharf gebündelten Synchrotronstrahlung sollte es möglich sein, eine solche Reflexverbreiterung bei kleineren Kristallen zu messen. Insbesondere könnten dann auch die nächsten benachbarten Nebenmaxima gemessen werden. Deren Abstand voneinander würde unter anderem eine sehr genaue Bestimmung der Kristallabmessungen und auch der Zahl der Elementarzellen im Kristall ermöglichen. Damit wäre ein erster Schritt zur Betrachtung der Beiträge *einzelner* Atome zum gesamten Interferenzbild getan.

Literaturverzeichnis

- (Adl) Adlhart, W., Frey, F., Schneider, J.,
"A Diffractometer Using Extremely Short Wavelengths (γ - Rays) at the FRM
Reactor",
J. Phys. E11, 433 - 436 (1978)
- (And) Andrews, S.J., Papiz, M.Z., McMeeking, R., Blake, A.J., Lowe, B.M.,
Franklin, K.R., Helliwell, J.R., Harding, M.M.,
"Piperazine Silicate (EU19): the Structure of a Very Small Crystal Determined
with Synchrotron Radiation"
Acta Cryst., B44, 73 - 77 (1988)
- (Bac1) Bachmann, R., Kohler, H., Schulz, H., Weber, H.P.,
"Structure Investigation of a 6 μm CaF_2 Crystal with Synchrotron Radiation",
Acta Cryst., A41, 35 - 40 (1985)
- (Bac2) Bachmann, R., Kohler, H., Schulz, H., Weber, H.P., Kupcik, V.
Wendschuh - Josties, M. Wolf, A., Wulf, R.,
"Structure Analysis of a CaF_2 Single Crystal with an Edge Length of only
6 μm : An Experiment using Synchrotron Radiation",
Angew. Chem., Int. Ed., 22, No. 12, 1011 (1983)
- (Bar) De Barr, A.E., Rooksby, H.P., Steward, E.G.,
"Methods of Preparation and Mounting of Specimens",
in International Tables for X - Ray Crystallography, Vol. III, 21, The
Kynoch Press, Birmingham, England, (1962)

- (Bec1) Becker, P.J., Coppens, Ph.,
"Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations.
I. General Formalisms for Primary and Secondary Extinction and Their
Application to Spherical Crystals",
Acta Cryst., A30, 129 - 147 (1974)
- (Bec1) Becker, P.J., Coppens, Ph.,
"Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations.
II. Refinement of Extinction in Spherical Crystals of SrF_2 and LiF ",
Acta Cryst., A30, 148 - 153 (1974)
- (Bec1) Becker, P.J., Coppens, Ph.,
"Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations.
III. Non - Spherical Crystals and Anisotropy of Extinction",
Acta Cryst., A31, 417 - 425 (1975)
- (Bre) Brefeld, W. (Hasylab), Priv. Mitteilungen (1986)
- (Cib) Datenblatt für XW 396/397, Fa. Ciba - Geigi, Geschäftszweig Kunststoffe,
1982
- (Eis) Eisenberger, P., Newsam, J.M., Leonewicz, M.E., Vaughan, D.E.W.,
"Synchrotron X - Ray Diffraction from a $800 \mu\text{m}^3$ Zeolite Microcrystal",
Nature, 309, 45 - 47 (1984)
- (Elc) Elcombe, M.M., Pryor, A.W.,
"The Lattice Dynamics of CaF_2 ",
J. Phys. C3, 492 - 499 (1970)

- (Eld1) Elder, F.R., Gurewitsch, A.M., Langmuir, R.V., Pollock, H.C.,
"Radiation from Electrons in a Synchrotron",
Phys. Rev., 71, 829 - 830 (1947)
- (Eld2) Elder, F.R., Langmuir, R.V., Pollock, H.C.,
"Radiation from Electrons Accelerated in a Synchrotron",
Phys. Rev., Vol. 74, Nr. 1, 52 - 56 (1948)
- (Eng) Engineering, Cornell Quarterly (ISSN 0013 - 7871) Vol. 20, No. 4 (1986)
- (Eur) European Synchrotron Facility Foundation Phase Report, Kap. 2.1.4.2 "High
Flux Instrument", CV 343 - CV 346, ESRF, Grenoble (1987)
- (Fis) Fischer, K. (Universität des Saarlandes, Saarbrücken), Priv. Mitteilungen
(1987)
- (Ham) Hamilton, W.C.,
"Significance - Tests on the Crystallographic R - Factor",
Acta Cryst., 18, 502 (1965)
- (Hed) Hedman, B., Hodgson, K.O., Helliwell, J.R., Liddington, R., Papiz, M.Z.,
"Protein Microcrystal Diffraction and the Effects of Radiation Damage with
Ultra - High - Flux Synchrotron Radiation",
Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 82, 7604 - 7607 (1985)
- (Höc) Höche, H.R., Schulz, H., Belzner, A., Wolf, A., Wulf, R.,
"Measurement and Correction of Secondary Extinction in CaF_2 by Means of
X - ray Diffraction Data",
Acta Cryst., A42, 106 - 110 (1986)

- (Hub) "Goniometers 400, Eulerian Cradles 500, Operation and Maintenance", Fa.
Huber, Diffraktionstechnik, Rimsting, 1986
- (Jac) Jackson, J.D.,
"Klassische Elektrodynamik",
Kap. 14.6, 804 - 812, de Gruyter, Berlin, 1981
- (Kit) Kittel, Ch.,
"Einführung in die Festkörperphysik",
5. Aufl., Kap. 2, 51 - 90, Verlag Oldenbourg, München,
ISBN 3 - 486 - 32765 - 8 (1980)
- (Kle) Kleber, W.,
"Einführung in die Kristallographie",
15. Aufl., Kap. 5.1, 306 - 347, VEB Verlag Technik, Berlin (1983)
- (Kup) Kupcik, V., (Univ. Göttingen), Priv. Mitteilungen, 1986
- (Lel) Lely, J.A., van Rijssel, T.W.,
"X - Ray Collimator producing a Beam of Very Small Divergence and Large
Intensity",
Acta Cryst., 2, 337 - 338 (1949)
- (Lie) Liénard, A.,
"Champ électrique et magnétique produit par une charge électrique concentrée
en un point et animée d'un mouvement quelconque",
L'Éclairage élec., 16, 5 - 14 (1898)
- (Lug) Luger, P., (FU Berlin), priv. Mitteilungen, Dez. 1987

- (Nak) Nakazawa, H.,
"X - Ray Guide Tube for Diffraction Experiments",
Appl. Cryst., 16, 239 - 241 (1983)
- (Noz) Nozaki, H., Nakazawa, H.,
"A Conical - Type X - Ray Guide Tube for Diffraction Experiments with Small Crystals",
J. Appl. Cryst., 19, 453 - 455 (1986)
- (Rie1) Rieck, W., Belzner, A., Listle, W., Polborn, K., Reith, W., Roth, C., Schulz, H., Steurer, W.,
"Röntgenstrukturanalyse an einem unverzwilligten $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ - Einkristall", Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Fachausschuß Tiefe Temperaturen, vom 14. - 18. März 1988 in Karlsruhe
- (Rie2) Rieck, W., Schulz, H., Kupcik, V., Mische, G.,
"SABINE - Ein Programm zur Ermittlung der Scan - Parameter für das schnelle Orientieren von Kristallen",
Interner Bericht am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München, 1986
- (Rie3) Rieck, W., Schulz, H., Euler, H., Schildkamp, W.,
"Synchrotron X - Ray Diffraction on a CaF_2 Micro - Crystal with 2.2 Cubic Microns Volume",
submitted to Acta Cryst. A
- (Sch) Schneider, J.R.,
"Extinction Corrections: Theory and Experiment. Results of γ - Ray Diffractometry",
Acta Cryst., A33, 235 - 243, (1977)

- (Sie) Sieber, N., Sebastian, H.J.,
Mathematik 12, "Spezielle Funktionen",
Kap. 3.3, 51 - 59, H. Deutsch, Thun, Frankfurt/Main, 1980
- (Wei) Weiner, E.W., (Hasylab), Priv. Mitteilungen, 1986
- (Wöl1) Wölfel, E.,
"Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse",
Kap. III, 50 - 97, Verlag Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, ISBN
3 - 528 - 18349 - 0 (1981)
- (Wöl2) Wölfel, E.,
"Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse",
Kap. III f, 69 - 74, Verlag Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, ISBN
3 - 528 - 18349 - 0 (1981)
- (Zac) Zachariasen, W.H.,
"A General Theory of X - Ray Diffraction in Crystals",
Acta Cryst. A23, 558 - 564 (1967)
- (Zuc) Zucker, U.H., Perenthaler, E., Kuhs, W.F., Bachmann, R., Schulz, H.,
"PROMETHEUS. A Program System for Investigation of Anharmonic
Thermal Vibrations in Crystals",
J. Appl. Cryst., 16, 358 (1983)

Bei Herrn Prof. Dr. H. Schulz möchte ich mich ganz herzlich bedanken für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Aufnahme am Institut für Kristallographie und Mineralogie.

Den Leitern der Röntgengruppe, Herrn Prof. Dr. E. Hinze und Herrn Dr. habil. W. Steurer danke ich für viele interessante und wichtige Diskussionsbeiträge, Anregungen und Hilfen bei kristallographischen Problemstellungen.

Der gleiche Dank gebührt den wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie und Mineralogie,

A. Belzner, D. Dornisch, H. Euler, W. Listle, K. Reithmayer, Dr. H. Sowa.

Herr Professor Dr. V. Kupcik regte die Entwicklung des Programms Sabine an und trug grundsätzliche Ideen dazu bei, wofür ich mich ganz besonders bedanken möchte.

Bei meinen Messungen in Hamburg und in Ithaca wurde ich unterstützt von A. Belzner, Dr. H. Boysen, H. Euler, Dr. H. Sowa, R. Wunderlich und A. Zalevski. Ich bedanke mich für ihre Hilfe bei den Messungen, wo eine tägliche Anwesenheit über 24 Stunden notwendig war.

Bei vorbereitenden Arbeiten am γ -Diffraktometer in Garching wurde ich unterstützt von F. Kretschmer und U. Wildgruber.

Für die Überlassung der Meßplätze und die Unterstützung und Einarbeitung an den einzelnen Geräten danke ich Herrn Prof. Dr. V. Kupcik, Herrn Dr. G. Miehe, Herrn Dr. M. Wendschuh-Josties, Herrn Dr. A. Wolf und Herrn Dr. R. Wulf vom Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Universität Göttingen,

Herrn Dr. G. Materlik, Herrn Dr. Beimgraben, Herrn Dr. W. Brefeld, Herrn Dr. K. Eichhorn, Herrn H. Schultz, Herrn E.W. Weiner, vom HASYLAB, Herrn Prof. Dr. B.W. Batterman, Herrn Dr. W. Schildkamp und Herrn Dr. J. Bilderback von CHESS und Herrn Dr. Schönherr, Frau Winckler, Herrn Dr. Habermaier und Frau S. Wallner vom MPI für Festkörperforschung, Stuttgart.

Den Herrn J. Cziszar P. Holler, H. Plöckl und W. Schmidt, von der Werkstatt möchte ich ganz herzlich dafür danken, daß sie bei mechanischen und elektronischen Problemen immer bereitwillig und schnell geholfen haben.

Ohne die Unterstützung durch die technischen Assistentinnen A. Hofgräff A. Schmidt, G. Schubert und R. Wunderlich, deren Hilfe sich von der Kristallorientierung über das Anfertigen von Zeichnungen bis hin zu Fotoarbeiten erstreckte, wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Die ständig notwendigen Schreib- und Verwaltungsarbeiten wurden mir von den Sekretärinnen, Frau Böttcher, U. Riediger und S. Trunk zum großen Teil abgenommen.

Lebenslauf

von

Wolfgang Rieck

19. August 1958: geboren in Dinkelsbühl.
- 1965 - 1969: Volksschule in Dinkelsbühl.
- 1969 - 1978: Gymnasium in Dinkelsbühl.
- Juni 1978: Abitur.
- 03.07.1978 - 30.09.1979: Grundwehrdienst bei der Bundeswehr in München, Dillingen/Donau und Starnberg.
- 03.11.1979 - 19.11.1984: Studium der allgemeinen Physik an der Technischen Universität München
- 01.08.1983 - 31.08.1983: studentische Hilfskraft am Physik - Department E 13 der Technischen Universität München.
- März/April 1983: Diplomhauptprüfung im Wahlpflichtfach "Elektronische Bauelemente."
- Oktober/November 1983: Diplomhauptprüfung in den Fächern "Theoretische Physik", "Angewandte Physik" und "Experimentalphysik"

- 05.12.1983 - 19.11.1984: Diplomarbeit am Physik - Department E 12 der Technischen Universität München über das Thema "Entwicklung einer frequenzvariablen Beschleunigungs - Kavität für das Tritron."
- 01.05.1984 - 31.07.1984 und
- 01.11.1984 - 31.12.1984: studentische Hilfskraft am Physik - Department E 12 der Technischen Universität München.
- seit 01.01.1985: wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Ludwig - Maximilians - Universität München.
- Beginn der Promotionsarbeit an der Fakultät für Geowissenschaften der Ludwig - Maximilians - Universität München bei Prof. Dr. H. Schulz

